Geschlossen am 2. Mai 1916.

GENERAL LIBRARY
FEB 9 1920
UNIV. OF MICH.

1916. No. 4 u. 5.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 93.

VIERTES UND FÜNFTES HEFT.

LEIPZIG, 1916.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24.—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,80, nach dem Auslande ℳ 2,40.*

Inhalt.

Seite

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CXVI. R. von Walther und R. Hübner: Umsetzung der Aldehyde und Ketone in α-Aminonitrile und Derivationen der letzteren 119

J. V. Dubsky: Wasserstoffsuperoxyd als Verseifungsmittel . . . 137

J. V. Dubsky: Die Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung. II. Mitteilung. (Experimentell ausgeführt von Th. Beer und H. Frank.) . . 142

O. Philipow: Die Konstitution der Kohlenwasserstoffe Gustavsons: Vinyltrimethylen und Äthylidentrimethylen 162

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
durch Johann Ambrosius Barth in Leipzig, Dörrienstraße 16.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CXVI. Umsetzung der Aldehyde und Ketone in α-Aminonitrile und Derivationen der letzteren;

von

R. von Walther und R. Hübner.

Unter den Darstellungsmethoden von α-Aminosäuren ist neben der Umsetzung von α-halogenierten Säuren mit Ammoniak und Aminen die Methode der Umsetzung von α-Oxycyaniden mit Ammoniak und primären und sekundären Aminen die bekannteste. Diese α-Aminonitrile, die jetzt schon in reicher Fülle vorliegen, haben merkwürdigerweise bis jetzt nicht das Interesse zu weiteren Derivationen erregt, die sie verdienen. Man beschränkte sich darauf, die Säureamide und die zu ihnen gehörigen freien Säuren und Ester darzustellen. Es ist aber vorauszusehen, daß sie nach der einen oder anderen Richtung hin brauchbare Materialien bilden können. So hat Heller[1]) z. B., allerdings nicht die Aminoverbindungen, sondern das o-Nitromandelsäurenitril, in interessanter Form durch Reduktion deriviert.

Bei unserem Versuch[2]), aus Nitrobenzaldehyd, Blausäure und Anilin α-Phenylamino-o-nitrophenylessigsäurenitril, $\begin{matrix} C_6H_4CH\text{—}NHC_6H_5 \\ \diagdown\quad\diagdown \\ NO_2CN \end{matrix}$, zu erhalten, stellte sich heraus, daß kein einziger der bis jetzt bekannten Wege zum gewünschten Ziel führte. Naturgemäß wurde zuerst daran gedacht, die neueren Methoden auszunutzen. Es wurde demgemäß o-Nitrobenzaldehyd mit Anilin zu o-Nitrobenzilidenanilin[3]) kondensiert und diese Verbindung in das Na-Salz der entsprechenden Sulfonsäure übergeführt. Bei der nachfolgenden Umsetzung der wäßrigen

[1]) Ber. 37, 948.

[2]) Vgl. Rich. Hübner, Zur Kenntnis der α-Aminosäuren, Dissertation 1912.

[3]) Ber. 31, 2609.

Lösung dieses Salzes mit einer Cyankaliumlösung erfolgte zwar eine Umsetzung, aber es resultierte überraschenderweise nicht das erwartete Produkt, sondern ein Körper von anderer Zusammensetzung, dessen Konstitution noch aufzuklären ist. Die Modifikation, daß man o-Nitrobenzaldehyd mit Natriumbisulfitlösung zusammenbrachte und hierzu Anilin fügte, welches ebenfalls in Lösung ging, worauf man nachfolgend Cyankaliumlösung hinzugab, ergab eine ölige Ausfällung, die sich bei der nachfolgenden Reinigung als o-Nitromandelsäurenitril erwies. Demnach war auch diese Versuchsanordnung von einem negativen Erfolg begleitet. Man war so gezwungen, auf die ältere Versuchsanordnung zurückzugehen und o-Nitromandelsäurenitril mit Anilin für sich zu kondensieren. Beide Komponenten wurden in alkoholischer Lösung im Bombenrohr auf 100° zwei Stunden lang erhitzt; aber auch hier wurde nicht die Kondensation erreicht. Man erhielt nur eine nicht zu reinigende stark verschmierte Substanz.

Demnach war man genötigt, neue Arten der älteren Verfahren auszudenken, die einen günstigen Verlauf der Prozesse erhoffen ließen. Nach vergeblichen Versuchen führte folgender relativ sehr einfacher Versuch zum Ziel und ergab erfreulicherweise das α-Phenylamino-o-nitrophenylessigsäurenitril in bester Ausbeute und zwar direkt nahezu rein. Die Versuchsanordnung war sehr einfach: es wurde der Aldehyd in Eisessig gelöst und Anilin hinzugegeben und darauf pulverisiertes Cyankalium. Unter nachfolgender Zugabe von kleinen Mengen von Wasser in Absätzen wurde die Lösung des Cyankaliums beschleunigt. Nach einigem Stehen in der Kälte fällt das Reaktionsprodukt in Form gelber Nädelchen aus. Dieses an sich so rationelle Verfahren schließt fünf günstige Momente in sich, nämlich es wirkt der Eisessig als Lösungsmittel für die Komponenten, für das Amin und den Aldehyd; zweitens wirkt er als Lösungsmittel für die Blausäure, so daß man durch Blausäure relativ wenig belästigt wird; drittens ist der Eisessig zugleich Zersetzungssäure für das Cyankalium und schließlich wirkt viertens der Eisessig als Kondensationsmittel und fünftens auch als Krystallisationsmittel.

Der günstige Ausfall, der durch die Kombination dieser Umstände herbeigeführt wird und bei der Umsetzung des

o-Nitrobenzaldehyds erreicht wurde, gab selbstverständlich die Anregung, diese Methode auch zur Erzielung anderer entsprechender Aminonitrile anzuwenden, und es zeigte sich, daß sie nur versagte, wenn offenbar die totale Reaktionslosigkeit der untersuchten Carbonylverbindungen die Ursache war. Es wurde die Methode in erster Linie zur Erzielung schon bekannter Aminonitrile verwendet und ihre allgemeine Anwendbarkeit zur Erzeugung noch unbekannter Aminonitrile studiert. Ferner wurde an einem der erhaltenen Aminonitrile, nämlich an dem Phenylaminoisobuttersäurenitril, gezeigt, daß die Derivationsmöglichkeit solcher Aminonitrile nach mehrfacher Richtung hin mit Erfolg möglich ist.

α-Phenylamino-Orthonitrophenylacetonitril,

$$NO_2 . C_6H_4 . CH(NH . C_6H_5) . CN$$

10 g o-Nitrobenzaldehyd wurden mit 6,2 g Anilin und darauf mit 20—30 g Eisessig in der Kälte versetzt und durchgeschüttelt. Da beim Zusatz von Eisessig eine Erwärmung eintrat, war Kühlung nötig. Darauf wurden ungefähr 4,5 g Cyankalium fest oder in Lösung mit wenig Wasser hinzugefügt. Beim Zusatz von festem Cyankali mußte periodisch etwas Wasser hinzugefügt werden. Nach kurzer Zeit trat eine reichliche Abscheidung von schönen gelben Nadeln ein, die das Ansatzgefäß ganz erfüllten. Dieselben wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wodurch sie in feinen hellgelben Nädelchen erhalten wurden. Der Schmelzpunkt lag nach drei- bis viermaligem Umkrystallisieren bei 132°—133° unter Gasentwickelung. Der Körper war leicht löslich in warmem Benzol, Xylol und Alkohol. Gegen kalte Salzsäure beständig, in heißer löslich. Nach dem wiederholten Umkrystallisieren betrug die Ausbeute an analysenreinem Produkt 5 g.

I. 0,1769 g gaben 0,4279 g CO_2 und 0,0716 g H_2O.
II. 0,1344 g gaben 0,3292 g CO_2 und 0,0548 g H_2O.
III. 0,1553 g gaben 22 ccm N bei 12° und 766 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	66,4	65,9	66,8	— %
H	4,3	4,4	4,5	— „
N	16,6	—	—	16,8 „ .

α-Phenylamino-o-oxyphenylacetonitril,

$$C_6H_4(OH)-CH(CN)-NH.C_6H_5$$

Knövenagel[1]), der das α-Phenylamino-o-oxyphenylacetonitril durch Erwärmen einer Lösung von salicylidenanilinhydrosulfonsaurem Natrium in verdünntem Alkohol mit Cyankalium auf dem Wasserbade erhielt, beschreibt die beim Erkalten sich abscheidenden gelben Nadeln als sehr zersetzlich und daher nicht umkrystallisierbar. Er gab den Schmp. 113°—114° an und bemerkte, daß dieser Körper auch wahrscheinlich identisch sei mit dem von Haarmann[2]) aus Blausäure, Salicylaldehyd und Anilin erhaltenen, nämlich mit dem cyanwasserstoffsauren Salicylanilid. Haarmann erhielt durch Zusammenbringen von wasserfreier Blausäure teils mit einem Gemenge von Salicylaldehyd und Anilin, teils mit einer alkoholischen Lösung von Salicylanilid, rein weiße Krystalle, die sich an der Luft hellrot färbten, ohne sich zu zersetzen. Jedoch auf 100° oder höher erhitzt, zersetzten sie sich in Blausäure und einen harzigen Rückstand.

Auch hier bewährte sich die neue Modifikation in der Darstellung auf das Beste. 6,1 g Salicylaldehyd und 4,7 g Anilin wurden in 15—20 g Eisessig zusammen gelöst. Dabei wurde gut gekühlt und darauf die entsprechende Menge Cyankalium (3,3 g) hinzugefügt. Es krystallisierten dunkelbraune Nädelchen aus, welche zunächst den Schmp. 97° zeigten. Die Ausbeute betrug ungefähr 3 g. Die Krystalle wurden aus Benzol umkrystallisiert, wodurch sich der Schmelzpunkt auf 103° erhöhte, während durch Lösen der Nädelchen in kaltem Alkohol und Ausfällen derselben mit Wasser sich wiederum braune Nädelchen vom Schmp. 119° bildeten. Dieselben lösten sich leicht in verdünnter Natronlauge, in konzentrierter Salzsäure und in heißer verdünnter Salzsäure unter Abgabe von Blausäure.

Es wurde also der Körper bedeutend reiner erhalten, als ihn Knövenagel nach seiner Methode erhielt. Nicht nur der Schmelzpunkt lag um 5° höher, sondern das reine Produkt zeigte auch eine geringere Zersetzlichkeit.

0,109 g gaben 11,9 ccm N bei 14° und 748 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$:		Gefunden:
N	12,52	12,57 %.

[1]) Ber. 37, 4084. [2]) Ber. 6, 339.

α-Phenylaminophenylacetonitril,

$$C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CN$$

Schneller als nach den älteren Methoden und dabei in guter Ausbeute ging die Darstellung des Körpers nach der neuen Methode vor sich, denn die Umsetzung wurde hierbei fast sofort erzielt, während Tiemann[1]) und Knövenagel[2]) erst 2 Stunden lang erhitzten.

5,3 g Benzaldehyd und 4,7 g Anilin wurden in ungefähr 20 g Eisessig gelöst und die entsprechende Menge von 3,3 g Cyankalium mit etwas Wasser hinzugefügt. Alsbald schieden sich gelblichweiße Nädelchen in reichlicher Menge aus, die aus verdünntem Alkohol nmkrystallisiert wurden und den konstanten Schmp. 85° zeigten. Sie waren dabei rein weiß erhalten worden; sie waren leicht löslich in siedendem Alkohol, ferner in Äther, Benzol und Ligroin. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure zersetzten sie sich unter Entwickelung von Blausäure.

0,1511 g gaben 16,6 ccm N bei 11° und 767 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$:		Gefunden:
N	13,4	13,15 %.

α-Phenylaminopropionsäurenitril.

Während Tiemann und Stephan[3]) den Körper darstellten durch Versetzen einer wäßrigen Lösung von Cyanhydrin mit der dem angewandten Acetaldehyd entsprechenden Menge Anilin und die Umsetzung durch Erhitzen des Gemisches in geschlossenen Selterswasserflaschen bis zur Siedetemperatur unterstützten, wobei sich beim Erkalten schwach gelblichweiße Krystalle ausschieden, verfuhr man hier folgendermaßen:

4,5 g Acetaldehyd wurden mit 9,3 g Anilin und darauf mit ungefähr 15—20 g Eisessig bis zur Lösung versetzt und gut gekühlt. Dann wurden 6,6 g Cyankalium hinzugefügt und etwas Wasser, worauf nach kurzer Zeit die Abscheidung von weißen Nadeln erfolgte, die aus Benzol oder verdünntem Alko-

[1]) Ber. 15, 2031. [2]) Ber. 37, 4073. [3]) Ber. 15, 2035.

hol umkrystallisiert, weiße Nädelchen vom Schmp. 92° bildeten. Der Körper ist eine schwache Base und löst sich in konzentrierter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

0,0674 g gaben 11 ccm N bei 14° und 756 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}N_2$:		Gefunden:
N	19,1	19,01 %.

p-Tolylamino-o-nitrophenylacetonitril,

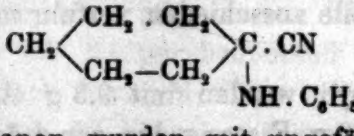
$$NO_2 . C_6H_4 . CH(NH . C_6H_4 . CH_3) . CN$$

Es wurden 4,5 g o-Nitrobenzaldehyd und 3,2 g Paratoluidin in ungefähr 20 g Eisessig gelöst. Dazu fügte man 1,9 g Cyankalium und wenig Wasser. Nach einiger Zeit schied sich ein gelbes, wenig krystallinisches Reaktionsprodukt aus, das nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt zeigte, der zwischen 156°—186° lag. Es war unlöslich in Wasser, Benzol, Alkohol und Äther und wurde aus Xylol nach dreimaligem Umkrystallisieren in feinen gelben Blättchen erhalten, die in Aceton löslich waren. Dieselben zersetzten sich bei 135°—137°. In heißer konzentrierter Salzsäure waren sie löslich. Die Ausbeute betrug 2—2,5 g.

I. 0,1191 g gaben 0,2927 g CO_2 und 0,0403 g H_2O.
II. 0,1013 g gaben 0,2503 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.
III. 0,1389 g gaben 19,6 ccm N bei 14° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N_3$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	67,4	67,04	67,3	— %
H	4,8	4,4	4,3	— „
N	15,7	—	—	16,1 „.

α-Phenylaminocyklohexancarbonsäurenitril,



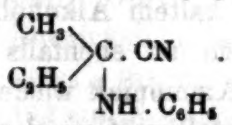
5 g Cyklohexanon wurden mit ungefähr 4,7 g Anilin zusammen in 20—30 g Eisessig gelöst. Unter Kühlung wurde darauf eine Lösung von 3,5 g Cyankalium in wenig Wasser zur ersteren Lösung hinzugefügt, worauf allmählich eine sehr reichliche Ausscheidung von feinen weißen Nädelchen erfolgte. Nach Beendigung derselben zeigte das Rohprodukt, von dem

die Ausbeute nahezu 4 g betrug, den Schmp. 71°—75°. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin erhielt man schließlich feine glänzendweiße Nädelchen vom Schmp. 76°. Dieselben waren löslich in Benzol, Äther, heißem Alkohol und heißer konzentrierter Salzsäure.[1])

I. 0,0693 g gaben 0,1906 g CO_2 und 0,052 g H_2O.
II. 0,0714 g gaben 0,2039 g CO_2 und 0,053 g H_2O.
III. 0,1974 g gaben 19,8 ccm N bei 18° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	78	77,4	77,6	— %
H	8	8,3	8,2	— „
N	14	—	—	13,6 „ .

α-Phenylamino-α-Äthylpropionitril,



7 g Äthylmethylketon wurden in der Kälte mit 9 g Anilin und ungefähr 60 g Eisessig versetzt. Hierzu wurden 6,5 g Cyankalium in konzentrierter wäßriger Lösung gefügt. Der Ansatz blieb zunächst 24 Stunden lang stehen und wurde darauf mit Wasser versetzt. Es bildete sich zunächst ein Öl, worauf sich dann nach längerem Stehen feine weiße Nadeln ausschieden. Dieselben waren löslich in Alkohol, Benzol, Xylol, Äther und heißem Ligroin. In heißem Wasser gehen sie in öligen Zustand über. In Salzsäure sind sie löslich und daraus durch Ammoniak wieder ausfällbar. Die Reinigung erfolgt durch Lösung in kaltem Alkohol, Schütteln mit Tierkohle, Filtrieren und Ausfällen mit Wasser. Um jedoch ein vollkommen analysenreines Produkt zu erhalten, ist noch ein Umkrystallisieren aus Petroläther notwendig. Der Schmelzpunkt liegt bei 43°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 5 g.

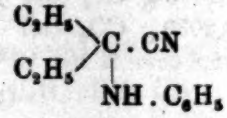
I. 0,083 g gaben 0,2288 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.
II. 0,073 g gaben 0,2017 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.
III. 0,0886 g gaben 12,5 ccm N bei 12° und 760 mm.

---

[1]) Vgl. hierzu auch die Abhandlung von K. v. Auwers und F. K. Krollpfeiffer, Über hydroaromatische Cyanhydrine und α-Oxykarbonsäuren. Ber. 1915, 1389 ff.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	75,8	75,1	75,4	— %
H	8,04	8,6	8,5	— „
N	16,09	—	—	16,4 „.

α-Phenylamino-α-äthyl-n-butyronitril,



6 g Diäthylketon wurden mit 9,5 g Anilin zusammen in ungefähr 60—70 g Eisessig in der Kälte gelöst und zu dieser Lösung eine Lösung von 7 g Cyankalium in wenig Wasser hinzugefügt. Nach 24stündigem Stehen des Ansatzes schied sich ein gelblicher Körper in nadelförmigen Krystallen aus. Derselbe ist löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Xylol und heißem Ligroin. Er ist ebenfalls löslich in kalter Salzsäure und daraus mit Ammoniak wieder ausfällbar. Nachdem aus Petroläther umkrystallisiert worden war, lag der Schmelzpunkt bei 45°. Die Ausbeute betrug 5 g.

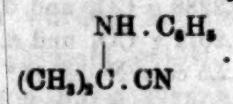
I. 0,0808 g gaben 0,2253 g CO_2 und 0,0653 g H_2O.
II. 0,1010 g gaben 13,1 ccm N bei 12° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2$:	Gefunden: I.	II.
C	76,5	76,04	— %
H	8,5	8,9	— „
N	14,9	—	15,3 „.

Eine Umsetzung zwischen Benzoylaceton, Anilin und Cyankalium herbeizuführen, hatte keinen Erfolg.

Das Benzoylaceton ergab mit Anilin und Cyankalium, in Eisessig und wenig Wasser gelöst, ein Umsetzungsprodukt, welches nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 108°—110° zeigte: Benzoylacetonanilid.

α-Phenylaminoisobutyronitril,



5,8 g Aceton und 9,3 g Anilin wurden in ungefähr 30 g Eisessig gelöst und darauf mit einer Lösung von 6,6 g Cyankalium in wenig Wasser versetzt. Bei beiden Operationen

wurde gut gekühlt. Nach nicht ganz einstündigem Stehen schied sich eine gelblichweiße feste Masse aus, die mehr und mehr erstarrte und das Ansatzgefäß ganz ausfüllte. Sie bestand aus α-Phenylaminoisobuttersäurenitril, welches folgendermaßen gereinigt wurde. Es wurde in Alkohol gelöst, mit etwas Wasser versetzt, bis eine Trübung eintrat, die man durch Zusatz von etwas Alkohol wieder beseitigen konnte. Darauf wurde die Lösung mit Tierkohle kräftig durchgeschüttelt und filtriert. Aus dem Filtrat fällte man dann das α-Phenylaminoisobuttersäurenitril mit Wasser in Form von glänzenden weißen Nädelchen aus. Der Schmelzpunkt lag bei 93°—94°. Die Ausbeute betrug 14 g. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. In kalter konzentrierter Salzsäure löst er sich ohne Zersetzung und ist durch Ammoniak oder Alkalien daraus wieder ausfällbar. Durch Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein unter Entwickelung von Blausäure.

I. 0,0987 g gaben 0,2729 g CO_2 und 0,0655 g H_2O.
II. 0,1205 g gaben 18,2 ccm N bei 14° und 756 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2$:		Gefunden:
C	75,0	75,4 %
H	7,5	7,48 „
N	17,5	17,59 „.

Nach den Angaben von Tiemann[1]), der den Körper durch Digerieren einer ätherischen Lösung von Acetoncyanhydrin mit Anilin in einer verschlossenen Selterswasserflasche bei 100° gewann, sollte derselbe schwer verbrennbar sein. Die Analysenwerte Tiemanns waren sehr ungenau und schwankten zwischen 73,3 und 74,2 %. Das nach unserem Verfahren reiner gewonnene Produkt zeigte diese Nachteile nicht, da die Analyse, nach der v. Waltherschen Methode ausgeführt, ganz normal verlief und mit der Berechnung übereinstimmende Werte zeitigte. Die Substanz ist keineswegs schwer verbrennlich.

Sollte der Fall eintreten, daß das Nitril in größeren Mengen gebraucht wird und auf dem eben beschriebenen Wege dargestellt werden soll, so ist es vorteilhaft nach folgender Vorschrift zu arbeiten: z. B. wurden 500 g Anilin mit 1000 g Wasser und 900 g Eisessig in einer Absaugeflasche von 6 Litern

[1]) Ber. 15, 2040.

vermischt. Dazu wurden 300 g Aceton gefügt. Um eine starke Erwärmung zu vermeiden, bringt man ungefähr 1 kg Eis in Stücken in die Saugflasche. Letztere ist versehen mit einem Tropftrichter und an eine Vorlage angeschlossen, welche Natronlauge zur Absorption der entstehenden Blausäure enthält. Durch den Tropftrichter wird alsdann eine Lösung von 350 g Cyankalium in 1 kg Wasser einlaufen gelassen. Dieses geschieht unter zeitweiligem Umschütteln in ungefähr 20 Minuten. Das Ganze bleibt darauf eine Zeit lang stehen, worauf das abgeschiedene Produkt abgesaugt wird. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug ungefähr 800 g.

Wie bereits bemerkt worden ist, ist das Phenylaminoisobuttersäurenitril früher von Tiemann[1]) und auch später von Bucherer[2]) und Bucherer und Grolée[3]) dargestellt worden. Tiemann hat jedoch nur die Darstellung nach seiner Methode, die Löslichkeitsverhältnisse und die schon erwähnte schwere Verbrennbarkeit des Körpers hervorgehoben. Letztere Angabe beruht auf einem Irrtum, der durch Verunreinigungen des Körpers herbeigeführt wurde. Bei Bucherer findet man auch neben einigen Reaktionen hauptsächlich die verschiedenen Darstellungsweisen. Es seien deshalb im folgenden noch verschiedene neue Reaktionen des Nitrils angeführt.

Versetzt man das Nitril mit wenig Perchlorsäure vom spez. Gewicht 1,1410 und mit wenig Wasser bis zur Lösung und fügt dann noch etwas Perchlorsäure hinzu, so entsteht beim Stehen eine krystallinische Ausscheidung von sehr schönen derben Nadeln des Perchlorats.

Wird das Nitril mit Eisenchloridlösung behandelt im Überschuß und schwach erwärmt, so tritt zunächst eine gelblichbraune Färbung und darauf ein blauer flockiger Niederschlag auf, der vermutlich Berlinerblau ist. Das Nitril mit Quecksilberchloridlösung versetzt, gibt sofort einen flockigen, etwas verharzten Niederschlag, woraus sich nach einiger Zeit krystallinische Blättchen abscheiden. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bildet das Nitril die entsprechenden

---

[1]) Ber. 15, 2040.
[2]) Chem. Centr. 1905, I, 415.
[3]) Chem. Centr. 1906, I, 1340.

Salze. In konzentrierter Salzsäure löst es sich leicht. Die Lösung erfolgt augenblicklich, worauf das salzsaure Salz des Nitrils aus konzentrierter Lösung in rechtwinkligen Säulen vom Schmp. 81° auskrystallisiert, die sich beim Zusatz von Wasser wieder lösen. Das schwefelsaure Salz wird erhalten beim Eintragen von Nitril in eine ungefähr 10prozent. Schwefelsäure und schwachem Erwärmen. Beim Abkühlen scheidet es sich in feinen Nädelchen bzw. Prismen aus und ist in Wasser etwas schwerer löslich als das salzsaure Salz. Der Schmelzpunkt liegt bei 100°. Das salpetersaure Salz, das ebenso durch Eintragen von Nitril in Salpetersäure erhalten wird, ist sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 75°.

Es ist bekannt, daß das α-Phenylaminoisobuttersäurenitril schon bei kurzem Kochen mit Wasser den Geruch nach Blausäure ergibt.

Beim Erhitzen des Nitrils mit Natronlauge ist bemerkenswert die Beständigkeit des Nitrils, während beim Kochen mit Wasser nur ein kurzes Aufkochen nötig ist, um die Abspaltung der Blausäure einzuleiten.

Bei der Einwirkung einer Schwefelammonlösung (3,5 g Schwefelwasserstoff wurden in 32 g konzentrierten Ammoniak und 18 g Wasser geleitet und darin 3 g gepulverter Schwefel aufgelöst) fand eine Anlagerung von H_2S nicht statt.

Nitrosophenyliminoisobuttersäurenitril,

$$(CH_3)_2 . C(N(NO) . C_6H_5) . CN$$

Das α-Phenylaminoisobuttersäurenitril geht bei der Einwirkung von salpetriger Säure in das entsprechende Nitrosoderivat über.

Zu dem Zweck wurden 6,4 g in wenig 10prozent. Salzsäure gelöst und dann nach Verdünnung mit Wasser 3 g Natriumnitrit hinzugefügt. Es entstand sofort eine Ausfällung von gelblichen Blättchen, die in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin leicht löslich waren. Ebenfalls lösten sie sich in heißem Wasser. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 6 g. Beim Umkrystallisieren aus ungefähr 75prozent. Alkohol wurde der Körper in gelblichweißen glänzenden Blättchen vom Schmelz-

punkt 75° erhalten. Es ist hierbei ein Sieden des Alkohols wegen der dann eintretenden Zersetzlichkeit zu vermeiden. Das reine Produkt dagegen kann unbedenklich mit Wasser aufgekocht werden, ohne daß Blausäure auftritt. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt eine vorübergehende Rotfärbung ein, und Natronlauge erzeugt in der Lösung des Nitrosoderivats eine hellgelbe Färbung.

0,0911 g gaben 18 ccm N bei 16° und 744 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O$:	Gefunden:
N 22,2	22,4 %.

Der Körper zeigte die Liebermannsche Reaktion.

α-Phenylaminoisobuttersäureamid,

$$(CH_3)_2 . C(CO . NH_2) — NH . C_6H_5$$

40 g α-Phenylaminoisobuttersäurenitril werden in 200 g konzentrierte Schwefelsäure unter Kühlung aufgelöst. Die Lösung bleibt einige Zeit lang stehen, bis die Verseifung vollkommen eingetreten ist, was man daran erkennt, daß beim Eingießen einer Probe davon in Wasser keine Ausscheidung des Nitrils mehr erfolgt. Darauf verdünnte man die Gesamtmenge des Reaktionsproduktes mit Wasser und fällte aus der erhaltenen klaren wäßrigen Lösung das Amid mit Ammoniak aus. Zum Unterschied von Tiemann gelang die Ausfällung des Amids besser, indem man zunächst, unter starker Kühlung und Hinzufügen von Eisstücken zum Ansatz, Ammoniumcarbonat und dann Ammoniak hinzufügte.[1]) Das Amid wurde dann in einer Kältemischung ausfrieren gelassen, wodurch sich in reichlicher Menge derbe weißliche Nadeln abschieden, die beim Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 137° zeigten. Das Amid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Säuren und aus letzteren durch Ammoniak wieder ausfällbar.

In folgendem seien noch einige neue Reaktionen des α-Anilidoisobuttersäureamids angegeben: Amid, versetzt mit etwas Perchlorsäure vom spez. Gew. 1,1410, gibt sofort in der Kälte eine orange Färbung, die beim Erwärmen in tief

[1]) Noch vorteilhafter ist es, die Schwefelsäure direkt auf Eis zu gießen und dann die Ausfällung vorzunehmen.

Orange übergeht und dann unter Lösung des Amids grünlichgelb wird. Dabei tritt Ozongeruch auf, der sich späterhin dem Chlorgeruch nähert. Beim Abkühlen der Lösung entsteht eine krystallinische Ausscheidung eines leicht in Wasser löslichen Salzes. Auf Zusatz von Natriumcarbonat tritt eine mehr gelbliche Lösung ein, und beim Ausschütteln mit Äther erhält man eine Substanz, die beim Verdunsten des Äthers in kleinkrystallinischer Form hinterbleibt. Die Löslichkeit in Äther ist nicht sehr groß, deshalb muß man wiederholt ausschütteln.

Das Amid mit Eisenchlorid zusammen erhitzt, gibt einen flockigkernigen Niederschlag von schmutziggrüner Farbe.

Wird viel Amid in wenig konzentrierter Salzsäure gelöst, so tritt alsbald eine Ausscheidung des salzsauren Salzes in Form weißer Nädelchen vom Zersetzungsp. 220° ein, die in Wasser löslich sind.

Ebenso wie das Nitril geht auch das α-Phenylaminoisobuttersäureamid bei der Einwirkung von salpetriger Säure in das entsprechende Nitrosoderivat[1]) über, und zwar in das

Nitroso-α-phenylaminoisobuttersäureamid,

$$(CH_3)_2 . C . CO . NH_2$$
$$\quad\quad\quad

deshalb auch hier versucht, das Nitroso-α-phenylaminoisobuttersäureamid zu reduzieren und ein Hydrazinderivat desselben zu gewinnen, was auch gelang.

α-asy-Phenylhydrazinoisobuttersäureamid[1]),

$$(CH_3)_2 . C . CO . NH_2$$
$$\quad\quad\quad

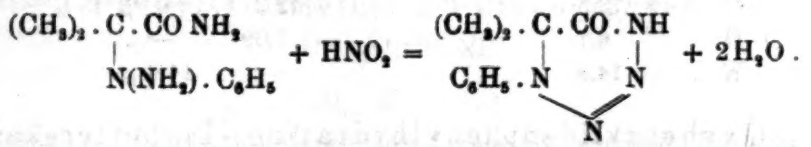
in wenig Wasser gelöst und das Hydrazin mit Ammoniak ausgefällt. Es fielen glänzende weiße Prismen vom Schmp. 105° aus, die löslich waren in heißem Wasser, Alkohol und Benzol und nur wenig löslich in Ligroin. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 118°. Umkrystallisiert wurde aus Benzol, woraus sich glänzend weiße feine Nädelchen abschieden.

0,0551 g gaben 10,4 ccm N bei 13° und 747 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{15}N_3O$:	Gefunden:
N 21,7	21,8 %.

Versuch einer Umsetzung des α-asy-Phenylhydrazinoisobuttersäureamids mit salpetriger Säure.

100 ccm der wäßrigen essigsauren Lösung des Phenylhydrazinoisobuttersäureamids wurden mit der entsprechenden Menge Natriumnitrit versetzt, um eine Umsetzung zu einem Tetrazolinderivat zu erzielen:



Es erfolgte eine Ausscheidung gelblichweißer Prismen, die leicht löslich waren in Alkohol, heißem Benzol, Äther und heißem Wasser. Aus letzterem erhält man weiße Nädelchen vom Schmp. 142°. Aussehen, Schmelzpunkt und Verhalten stimmten überein mit dem Nitrosoderivat des α-Phenylaminoisobuttersäureamids, und da auch die Stickstoffanalyse N = 20,6 % ergab

(0,0431 g gaben 7,7 ccm N bei 9° und 735 mm),

während 20,28 % theoretisch im Nitrosoderivat enthalten sind und 27,4 % N im Körper, der nach obiger Gleichung erwartet wurde, so hat sich also unzweifelhaft wieder das Nitrosoderivat des Säureamids gebildet.

Auch kann ein Nitrosoderivat des Hydrazins nicht vorliegen, hierfür berechnet sich ein Stickstoffgehalt von 25,2 % N.

α-(Benzylidenphenylhydrazino)-Isobuttersäureamid,

$$(CH_3)_2.C(C_6H_5.N.N{:}CH.C_6H_5).CO.NH_2$$

200 ccm wäßrige essigsaure Hydrazinlösung wurden mit 1,5 g Benzaldehyd zusammen erwärmt und darauf mit ungefähr 10 ccm konzentrierter Salzsäure als Lösungs- und Kondensationsmittel versetzt und gekocht. Nach dem Abfiltrieren durch ein feuchtes Faltenfilter und Erkaltenlassen wurde zum Filtrat Natronlaulauge hinzugefügt, wodurch zunächst eine Trübung eintrat und sich nach längerer Zeit feine bräunliche Nädelchen ausschieden.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ergaben sich weiße glänzende Nadeln vom Schmp. 128°.

I. 0,055 g gaben 0,1456 g CO_2 und 0,0351 g H_2O.
II. 0,0678 g gaben 8,6 ccm N bei 9° und 735 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}N_3O$:	Gefunden: I.	II.
C	72,5	72,2	— %
H	6,7	7,09	— „
N	14,9	—	14,6 „.

α-(o-Oxybenzylidenphenylhydrazino)-Isobuttersäureamid,

$$(CH_3)_2C(C_6H_5.N.N{:}CH.C_6H_4.OH).CO.NH_2$$

100 ccm der wäßrigen essigsauren Hydrazinlösung wurden mit der entsprechenden Menge Salicylaldehyd versetzt und mäßig erwärmt. Es trat sofort Umsetzung ein.

Der sich ausscheidende Körper wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und daraus in gelblichweißen Blättchen vom Schmp. 153° erhalten. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol und fast unlöslich in Ligroin und Wasser.[1])

0,0520 g gaben 6,4 ccm N bei 14° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}N_3O_2$:	Gefunden:
N	14,1	14,4 %.

[1]) Derartige Aldehydderivate sind vielleicht Abkömmlinge des as. Triazins.

α-(Benzoylphenylhydrazino)-Isobuttersäureamid,

$$(CH_3)_2.C(C_6H_5.N.NH.CO.C_6H_5).CO.NH_2$$

Der Körper entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das α-asy-Phenylhydrazinoisobuttersäureamid.

1 g Hydrazinbase wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und mit der entsprechenden Merge Benzoylchlorid versetzt. Nach dem Hinzufügen von Natronlauge wurde erwärmt, wobei sich allmählich das zuerst entstandene Öl wieder löste. Der Körper schied sich beim Erkalten in Form weißer Nädelchen ab. Dieselben waren löslich in Alkohol, Äther und Benzol und unlöslich in Wasser. Sie wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden feine weiße Nädelchen vom Schmp. 175° erhalten.

0,0555 g gaben 6,7 ccm N bei 13° und 755 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{19}N_3O_2$:	Gefunden:
N 14,1	14,1 %.

3-Phenyl-4-dimethyl-2,5-dioxoglyoxalin,

$$(CH_3)_2C(C_6H_5.N{-}CO).CO.NH$$

4 g α-Phenylaminoisobuttersäureamid wurden in heißem Toluol gelöst, in die heiße Lösung wurde langsam Phosgen eingeleitet. Nach dem Erkalten der mit Phosgen gesättigten Toluollösung wurde der sich während des Einleitens allmählich bildende Niederschlag abgesaugt und die Toluollösung verdunstet. Das abgesaugte Produkt erwies sich als salzsaures Salz des α-Phenylaminoisobuttersäureamids. Der bei dem Verdunsten zurückbleibende Rückstand war teils fein, teils derb nadelförmig krystallinisch. Derselbe war leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Petroläther, unlöslich in Ligroin und Benzol, und die feinen Nädelchen sowie auch die derben Nadeln erwiesen sich bei näherer Untersuchung als dasselbe Produkt. Zur Reinigung wurde der an Ausbeute ungefähr 1 g betragende Rückstand in Alkohol gelöst und mit Ligroin wieder ausgefällt, wodurch man feine weiße Prismen erhielt, die unter Gasentwickelung bei 205° schmolzen und in warmer Natronlauge löslich waren.

0,0378 g gaben 4,5 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_2$:		Gefunden:
N	18,7	18,7 %.

α-p-Benzolazophenylaminoisobuttersäureamid,

$$H.NC_6H_4N{=}NC_6H_5$$
$$|$$
$$(CH_3)_2C.CONH_2$$

4,5 g Amid wurden in etwas verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer dem angewandten Amid entsprechenden, frisch bereiteten Diazobenzolchloridlösung versetzt. Nachdem das Gemisch einige Zeit lang in Eis gestanden hatte, schied sich auf Zusatz einer gesättigten Lösung von Natriumacetat im Überschuß ein orangefarbiger Niederschlag aus, der amorph war. Derselbe war leicht löslich in Alkohol, heißem Äther und Xylol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Zur Reinigung wurde das an Ausbeute 3,5 g betragende Rohprodukt in absolutem Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt und darauf bis zum konstanten Schmp. 217° aus Xylol umkrystallisiert, wodurch es in feinen goldgelben, verfilzten Nädelchen erhalten wurde. Der Körper löst sich nicht in Alkalien, dagegen leicht in etwa 10prozent. Salzsäure mit intensiv roter Färbung, die einen Stich ins Violette und Orange hat und beim starken Verdünnen mit Wasser immer heller und schließlich gelb wird.

I. 0,0745 g gaben 0,1875 g CO_2 und 0,0480 g H_2O.
II. 0,0533 g gaben 9,4 ccm N bei 18° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4O$:	Gefunden: I.	II.
C	68,09	67,8	— %
H	6,3	7,0	— „
N	19,7	—	20,1 „.

Die Verbindung ist beständig beim Kochen mit Säuren; auch bei längerem Erhitzen mit verdünnter Natronlauge tritt keine Zersetzung ein. Hieraus ist zu schließen, daß sie keine Diazoamidoverbindung, sondern ein Amidoazoderivat ist.

Die Arbeit wird fortgesetzt werden.

Wasserstoffsuperoxyd als Verseifungsmittel;

von

J. V. Dubsky.

Im Jahre 1885 berichtete Br. Radziszewski[1]) über ein neues, eigenartiges Verfahren, um Nitrile in Säureamide überzuführen. Es besteht in der Umsetzung von Nitrilen mit Wasserstoffsuperoxyd im Sinne der folgenden Gleichung:

$$R.CN + 2H_2O_2 = R.CO.NH_2 + O_2 + H_2O.$$

Die Einwirkung erfolgt besonders leicht in schwach alkalischer Lösung und bei einer Temperatur von etwa 40°. Später stellte Deinert[2]) fest, daß diese Methode in einzelnen Fällen im Stich läßt; die Nitrile sollen sich je nach der Konstitution verschieden verhalten. Er benutzte Wasserstoffsuperoxyd von 1,8%, 2,5% und 8% Gehalt an H_2O_2 und fand, daß sich die 2,5prozent. Lösung am besten für die Verseifung von Nitrilen zu Säureamiden eignet. Überraschend war die Tatsache, daß o-Tolunitril und α-Naphtonitril mit Wasserstoffsuperoxyd vollkommen unverändert geblieben sind.

Die großen Schwierigkeiten bei der Verseifung einzelner Iminonitrile, z. B. des Iminodiisobutyronitrils

$$NH\left(C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CN\end{matrix}\right)_2,$$

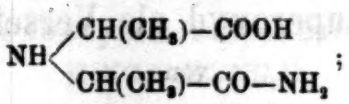
lenkten unsere Aufmerksamkeit auf diese Methode von Radziszewski und veranlaßten uns, die Versuche von Deinert zu wiederholen. Es gelang uns — freilich unter veränderten Arbeitsbedingungen — nämlich unter Anwendung überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds, sowohl das o-Tolunitril, als auch das α-Naphtonitril glatt zu verseifen zu den entsprechenden Säureamiden. Mit Erfolg konnte diese Methode auch beim Iminodipropionitril

$$NH\left(\begin{matrix}CH-CN\\|\\CH_3\end{matrix}\right)_2$$

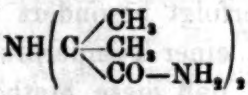
[1]) Ber. 18, 355 (1885).

[2]) Dies. Journ. [2] 52, 431 (1895).

angewendet werden und zwar genügt die basische Reaktion der Iminogruppe, so daß eine Zugabe von Alkali nicht nötig ist. Das Verseifungsprodukt ist das Monoamid



die Ausbeute ist freilich gering. Beim Iminodiisobutyronitril gelang es nur mit H_2O_2 ein Verseifungsprodukt zu erhalten, während die anderen Verseifungsmittel zur α-Iminoisobuttersäure führen.[1]) Auch hier war die Ausbeute sehr klein; der größte Anteil der Substanz wird abgebaut zu HCN und Aceton. Das Aceton wirkt auf das in erster Phase entstehende Diamid



unter Bildung einer Verbindung dieser Art:

Es interessierte uns ferner, diese Verseifungsmethode auch bei dimolekularen Nitrilen, z. B. beim Diacetonitril zu versuchen, von dem Deinert berichtet, daß es ihm nicht gelang, es zu verseifen. Auch bei unseren veränderten Arbeitsbedingungen gelang es nicht das Diacetonitril zu verseifen; dagegen erhielten wir als Reaktionsprodukt in 10prozent. Ausbeute einen Körper, der bei 181° schmilzt, und der sich identisch erwies mit dem 2,4,6-Trimethyl-3,5-dicyanhydropyridin, das E. v. Meyer als Reaktionsprodukt zwischen Acetodinitril und Acetaldehyd fassen konnte. Bei unserer Arbeitsmethode in alkoholischer Lösung wurde der Acetaldehyd erst während der Einwirkung von H_2O_2 gebildet; aus Acetodinitril und Aldehydammoniak erhielten wir glatt dasselbe Produkt mit dem Schmp. 181°. Auch der gemischte Schmelzpunkt bleibt unverändert.

Im Anschluß an diese Versuche wurden einzelne Beobachtungen ausgeführt, betreffs der Einwirkung von Wasserstoff-

---

[1]) Vgl. eingehendere Daten Ber. 49, Heft 8 (1916).

[2]) Dies. Journ. 78, 510 (1908).

superoxyd auf komplexe Cyanide. Es sei schon hier eine vorläufige Mitteilung gemacht über diesbezügliche Versuche mit rotem Blutlaugensalz; dasselbe in Wasser gelöst und mit reinem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, zeigt bei der Temperatur von 40° bald einen Farbenumschlag von Hellgelb in Tiefbraungelb. Nach mehrstündigem Stehen, die Lösung eingeengt, erhält man schöne Krystalle, deren Analyse auf unverändertes $K_3Fe(CN)_6$ deutet; zum Unterschied von dem Ausgangsmaterial lösen sich jedoch die Krystalle im Wasser mit intensiv braunroter Farbe. Konzentrierte Lösungen sind undurchsichtig, fast schwarz, während Ferricyankaliumlösungen gleicher Konzentration nur dunkelgelb gefärbt sind. Bekanntlich hat nach J. Locke und G. H. Edwards[1]) das Ferricyankalium die Eigenschaft, in zwei isomeren Formen aufzutreten, die sich durch ihre chemischen Reaktionen unterscheiden. Nach O. Hauser und E. Biesalski[2]) soll das isomere grüne Salz nur durch Berlinerblau verunreinigtes rotes Blutlaugensalz und die Lösung eine kolloidale Lösung von Berlinerblau in der Lösung dieses Salzes sein; H. L. Wells[3]) hatte jedoch mit Recht darauf hingewiesen, daß diese Annahme unhaltbar ist und den chemisch-analytischen Unterschiedsreaktionen keine Rechnung trägt. Die beiden Formen sollen zueinander in dem Verhältnis stehen, wie die Cyanide und Isocyanide:

$$K_3Fe(C{\equiv}N)_6 \quad \text{und} \quad K_3Fe(N{=}C)_6 .$$

Es ist nicht ausgeschlossen, daß das milde wirkende Wasserstoffsuperoxyd die Bildung eines Zwischenprodukts ermöglicht, etwa

$$K_3Fe\begin{matrix}(C{\equiv}N)_3\\(N{=}C)_3\end{matrix},$$

doch wäre es vorzeitig, irgendwelche Vermutungen aufzustellen, und die späteren Untersuchungen sollen diese Frage eingehend studieren; vielleicht gestattet uns diese Beobachtung später einen näheren Einblick in die unaufgeklärten Isomerieerscheinungen dieser Art.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 21, 193 (1899); Chem. Centr. 1911, I, S. 1282.
[2]) Ber. 45, 3516 (1912).
[3]) Amer. Chem- Journ. 49, 205 (1913).

Experimenteller Teil.

1. o-Tolunitril.

2,5 g o-Tolunitril wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und 200 ccm der 3prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung und 10 ccm n/1 NaOH zugefügt, wobei sich ein Teil des Tolunitrils wieder als Öl abschied. Das Reaktionsgemisch wurde so lange im Sandbade bei 40°—60° erhitzt, bis das Öl verschwunden war. Nach Zugabe von 10 ccm n/1 H_2SO_4 wurde alles am Wasserbade zur Trockene eingeengt, der Rückstand[1]) mit Alkohol und Äther ausgezogen und das erhaltene o-Toluamid aus heißem Wasser umkrystallisiert. Prachtvolle, flimmernde, weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 143°. Ausbeute: 2,1 g.

2. α-Naphtonitril.

1,6 g α-Naphtonitril wurden mit 160 ccm Alkohol, 160 ccm der 3prozent. Wasserstoffsuperoxydlösung und 20 ccm n/1 NaOH versetzt und das Gemisch im Sandbade bei 40°—60° erhitzt. Schon nach einer Stunde ist alles Nitril in Lösung gegangen; nach mehreren Stunden wurden 20 ccm n/1 H_2SO_4 zugefügt und zur Trockne eingeengt. Der Trockenrückstand mit 15 ccm Wasser angerührt, läßt das α-Naphtoamid ungelöst als schöne atlasglänzende Blättchen. Schmp. 202°. Ausbeute: 1,7 g.

3. Diacetonitril.

2 g Diacetonitril wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und mit 200 ccm der 3prozent. Wasserstoffsuperoxydlösung und 20 ccm n/1 NaOH versetzt und im Sandbade bei 40°—60° mehrere Stunden lang stehen gelassen. Am zweiten Tage wurde das Reaktionsprodukt nach Zugabe von 20 ccm n/1 H_2SO_4 etwas eingeengt, wobei sich prachtvolle, seidenglänzende, lange Fäden abschieden. Diese wurden abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen. Ausbeute: 0,2 g. Im Schmelzpunktröhrchen beobachtet man bei 175° beginnendes Sintern, bei 181° glattes Schmelzen. In kaltem Wasser kaum löslich, läßt sich die Substanz aus wäßrigem Alkohol schön umkrystallisieren und

[1]) 100 ccm des Wasserstoffsuperoxyds enthalten 2 g Trockenrückstand, der viel Chlor und Natrium enthält.

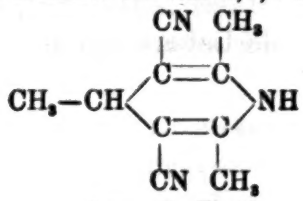
bildet feine, verfilzte Fäden. Schmelzpunkt bleibt unverändert bei 181°.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

I. 3,915 mg gaben 0,839 ccm N bei 19,5° und 726 mm.
7,480 mg gaben 4,000 mg H_2O und 19,205 mg CO_2.

II. Die Analyse der umkrystallisierten Substanz:[1])
0,1161 g gaben 25,8 ccm N bei 19° und 720 mm.
0,1036 g gaben 0,0648 g H_2O und 0,2631 g CO_2.

Berechnet für das 2,4,6-Trimethyl-3,5-dicyandihydropyridin



	bzw. $C_{10}H_{11}N_3$:	Gefunden: I.	II.
N	24,28	23,89	24,61 %
C	69,36	70,04	69,26 „
H	6,36	5,98	7,00 „.

Ein gemischter Schmelzpunkt mit der frisch dargestellten Substanz aus Acetodinitril und Aldehydammoniak, die selbst bei 181° schmilzt, blieb unverändert.

4. Ferricyankalium.

2,5 g reines, rotes Blutlaugensalz werden in 225 ccm Wasser gelöst und die hellgelbe Lösung mit 25 g Perhydrol versetzt und im Sandbade bei 40°—60° mehrere Stunden lang erhitzt. Schon nach 15 Minuten ist die Lösung tief braungelb geworden. Am zweiten Tage wurde abfiltriert von einer Spur eines braunen, amorphen Körpers und die Lösung im Wasserbade eingeengt, die schließlich dunkelbraunrot gefärbt ist. Der Trockenrückstand in 15 ccm kaltem Wasser gelöst, gibt eine dunkelschwarzbraunrote, undurchsichtige Lösung (die Lösung von 2,5 g K_3FeCy_6 in 15 ccm Wasser ist gelb gefärbt), aus der beim ruhigen Stehen sich schöne hell braunrote, schmale, lange Platten abscheiden.

0,1062 g gaben 0,0258 g Fe_2O_3.
0,1061 g gaben 0,0263 g Fe_2O_3 und 0,0844 g K_2SO_4.
0,1082 g gaben 0,0854 g CO_2.
0,1228 g gaben 28,0 ccm N bei 18° und 726 mm.

[1]) Ausgeführt von Hrn. stud. phil. H. Hürlimann.

Berechnet für K_3FeCy_6:			Gefunden:
K	35,65		35,72 %
Fe	16,96	17,00	17,34 „
C	21,85		21,53 „
N	25,56		25,55 „ .

Mit salpetersaurer Wismutlösung erhält man einen braungelben Niederschlag; Ferricyankalium gibt einen hellgelben Niederschlag. Die Krystalle, in Wasser gelöst, geben wieder die intensiv braunrote Lösung.

Zürich, Chem. Universitäts-Laboratorium 1916.

Die Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung;[1]

von

J. V. Dubsky.

II. Mitteilung.

(Experimentell ausgeführt von **Th. Beer** und **H. Frank.**)

Die Affinitätsabsättigung der Metallsalze der Xanthogensäure ist bisher nicht untersucht worden. Das überraschende Resultat, daß nur das Ferrixanthogenat Pyridin anlagert, das Kobalt- und Chromsalz jedoch nicht, veranlaßte uns, die Metallsalze der Xanthogensäuren eingehender, systematisch auf die Fähigkeit, Pyridin anzulagern, zu prüfen.

Die von S. Vretos[2]) erwähnte Tatsache, daß Kobalt- und Chomxanthogenat, in Pyridin gelöst, bei vorsichtigem Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung kein Anlagerungsprodukt ergeben, konnte auch bei Ausschluß der Wasserzugabe konstatiert werden. Die beiden Salze aus Pyridin umkrystallisiert, hinterlassen gelatinöse Massen, die jedoch vollkommen stickstofffrei sind.[3])

---

[1]) I. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 90, 61 (1914).

[2]) Inaug.-Diss. Zürich, S. 57—60 (1914).

[3]) Th. Beer, Inaug.-Diss. Zürich (1915).

Das äthylxanthogensaure Nickel, das im Gegensatz zu dem Kobaltsalz, der zweiwertigen Valenzstufe entspricht, gibt ein blaßgrünes Anlagerungsprodukt, das zwei Moleküle Pyridin besitzt. Die Versuche, ein dreiwertiges Nickelxanthogenat darzustellen, ausgehend von dem Nickelformoxim–Natrium, $Ni(CH_2{=}NO_6)Na_3$, ergaben ein negatives Resultat. Äthylxanthogensaures Kupfer gibt ein Anlagerungsprodukt mit einem Molekül Pyridin, das eine hellere Farbennuance aufweist als das Kupferxanthogenat selbst.

Äthylxanthogensaures Barym und Wismut zeigen keine Anlagerung.

Um die Frage zu beantworten, ob die Anlagerung von Pyridin an die Xanthogenate $RO.CS_2Me$ von dem Radikal R abhängig sei, wurden auch die methylxanthogensauren Metallsalze einer vergleichenden Untersuchung unterzogen.

Das von M. Ragg[1]) beschriebene Kupfermethylxanthogenat ausgenommen, mußten die übrigen Metallsalze zum erstenmal dargestellt und charakterisiert werden. Die Eigenschaften der methylxanthogensauren Salze entsprechen vollkommen denen der Äthylxanthogensäure; die Pyridinanlagerung erwies sich unbeeinflußt von der Größe, d. h. von dem Volumen des Radikals R. Die Stabilität der Pyridinanlagerungsreihe der Methylxanthogenate ist größer als die der Metallsalze der Äthylxanthogensäure; das methylxanthogensaure Eisen addiert z. B. drei Moleküle Pyridin zu einem viel beständigeren Anlagerungsprodukt als das Ferriäthylxanthogenat. Das Kobalti- und Chromixanthogenat zeigten keine Anlagerung; das methylxanthogensaure Kupfer addiert ein Molekül Pyridin, das methylxanthogensaure Nickel und Zink addieren zwei Moleküle Pyridin, falls man von reinen Metallsalzen ausgeht. Die ersten Anlagerungsversuche wurden mit den rohen, frisch gefällten Metallsalzen ausgeführt und ergaben wechselnde Werte von vier und drei Molekülen Pyridin, je nach der Arbeitsweise und der Dauer der Pyridineinwirkung. Dieselben Versuche, unter verschiedenen Arbeitsbedingungen, an den reinen Metallsalzen ausgeführt, ergaben jedoch die konstante Anlagerung von zwei Molekülen Pyridin. Keine Anlagerung, also eine

[1]) Chem.-Zeitg. 34, 83 (1910).

vollkommene Absättigung der Affinität, zeigten ferner das Quecksilber-, Wismut- und das Bleixanthogenat.

Das äthylxanthogensaure Zink addiert wie das Methylxanthogenat zwei Moleküle Pyridin. T. L. Phipson[1]) erwähnt, daß aus der ammoniakalischen Lösung von Nickel- und Zinkxanthogenat sich Krystalle der Ammoniakanlagerungsprodukte abscheiden. Das Nickeläthylxanthogenat ergab schöne, blaßblaue Blättchen, die sechs Moleküle NH_3 enthalten und dasselbe sehr leicht abgeben; die Krystalle sind nur in einer trockenen Ammoniakatmosphäre haltbar. Das entsprechende Anlagerungsprodukt des Methylxanthogenats ist so labil, daß es uns nicht gelang, dasselbe in reinem Zustande zu fassen. Auch die Ammoniakadditionsprodukte der Zinkxanthogenate sind so labil, daß die Analysen schwankende Resultate ergaben, zwischen zwei bis drei Molekülen Ammoniak.

Im Anschluß an die Untersuchung der dreiwertigen Metallsalze der Benzolsulfonsäure[2]) wurden die Aluminiumsalze verschiedener Sulfonsäuren dargestellt und analysiert. Alle die bisher näher charakterisierten Aluminiumsalze der Benzylsulfo-, Benzolsulfo-, p-Phenolsulfo-, Naphtalinsulfosäure sind einfache Aquosalze mit neun Molekülen Wasser, deren Konstitution wir nach A. Werner[3]) folgendermaßen zu formulieren haben:

$$[Al(OH_2)_6]\begin{pmatrix}OH_2\\O_3S.R\end{pmatrix}_3.$$

Sechs Wassermoleküle sind in erster Sphäre in bezug auf das Zentralatom eingelagert anzusehen. Die wäßrige Lösung aller dieser Salze reagiert so stark sauer, daß man sie direkt mit Lauge titrieren und so direkt den Säurerest bestimmen kann. Die entsprechenden Eisen- und Chromsalze bei allen den Sulfonsäuren gelang es uns noch nicht chemisch rein zu fassen; die vorläufigen Resultate lassen vermuten, daß Komplexsalze vorliegen.

Sehr leicht zugänglich sind die normalen, wasserfreien Ferrisalze der Sulfinsäuren; das naphtalin- und toluolsulfinsaure Eisen entsprechen der allgemeinen Formel: $(R.SO_2)_3Fe$.

---

[1]) Compt. rend. 84, 1459 (1877).

[2]) J. V. Dubsky, dies. Journ. (2) 90, 61 (1914).

[3]) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, S. 312 (1913).

Experimenteller Teil.

A. Methylxanthogensaure Salze und deren Pyridinanlagerungsprodukte.[1])

Anlagerung von Pyridin an methylxanthogensaures Kupfer, $CH_3O.CS_2.Cu$ + 1 Pyridin.

Das methylxanthogensaure Kupfer wurde analog dem äthylxanthogensauren Kupfer dargestellt.[2]) 10 g Kupferchlorid wurden in viel Methylalkohol gelöst und mit einer methylalkoholischen Lösung von 22,2 g Kaliummethylxanthogenat versetzt. Sofort entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, der nach wenigen Sekunden gelb wird. Die gelbe Farbe besitzt jedoch eine bedeutend tiefere Nuance als die analoge Äthylverbindung. Das Pyridinanlagerungsprodukt indessen zeigt keinen Farbenunterschied mit der entsprechenden Äthylverbindung.

Der Niederschlag wurde mehrere Male mit Wasser, dann mit Methylalkohol gewaschen und auf der Tonplatte getrocknet. Ausbeute: 12,4 g. Das Salz konnte nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden. Trocken erhitzt, schlägt die gelbe Farbe bei 60° ins Dunkelbraun über, und die Substanz verkohlt allmählich.

Das ganz trockene, zu einem feinen Pulver zerriebene Salz wurde in Pyridin gelöst. Die Lösung ist tiefbraun gefärbt. Reibt man die Lösung im Reagensglas mit dem Glasstab, so wird sie bald breiig, indem das Ganze zu einer anscheinend tiefbraunen Masse erstarrt. Auf die Tonplatte gebracht, hellt sich, sobald das Pyridin vom Ton absorbiert ist, die Farbe des Niederschlages auf und die ganz trockene Substanz ist kanariengelb gefärbt.

Das aus Pyridin erhaltene Produkt wurde eine Stunde lang an der Luft liegen gelassen und sodann analysiert. Die Analyse ergab Resultate, die dafür sprechen, daß sich ein Molekül Pyridin angelagert habe.

I. 0,1688 g gaben 9,4 ccm N (713 mm 19°).
0,2610 g gaben 0,0823 g CuO.
II. 0,1875 g gaben 10 ccm N (720 mm 18°).

---

[1]) Th. Beer, Inaug.-Diss. Zürich 1915.
[2]) M. Ragg, Chem.-Zeitg. 34, 82 (1910).

Ber. für $(CH_3O.CS_2Cu+C_5H_5N)$. M.-G. = 250:		Gefunden:
N	5,61	5,96; 5,83 %
Cu	25,45	25,20 „.

Die Pyridinverbindung dieses Salzes verliert bei 80°—90° die gelbe Farbe und verfärbt sich braunschwarz.

Bei 100° ist sie schon ganz schwarz und verkohlt allmählich.

Methylxanthogensaures Nickel.

Eine Lösung von 10 g Nickelsulfat in 40 ccm Wasser wurde in der Kälte mit einer Lösung von 18,9 g Kaliummethylxanthogenat in 40 ccm Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein gelbbrauner, amorpher Niederschlag.

Derselbe wurde mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen, sodann an der Luft trocknen gelassen. Ausbeute: 17,5 g.

Die Verbindung ist an der Luft gänzlich unveränderlich. Sie ist in Wasser unlöslich, dagegen gut löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Essigäther, Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen sind alle tiefbraun gefärbt. Es ist zu bemerken, daß die frisch dargestellte Verbindung bedeutend besser löslich ist in den genannten Solventien, als jene, die bereits längere Zeit gestanden ist.

Das zur Analyse verwendete Salz wurde mehrere Male aus Essigäther umkrystallisiert, wobei man schwarze, ziemlich große, sehr gut ausgebildete Krystallnadeln erhält, welche zerrieben, wieder das gelbbraune Pulver geben.

Bezüglich der Krystallgestalt des aus Essigäther umkrystallisierten Salzes ist es interessant zu bemerken, daß es in kleinen Nadeln auskrystallisiert, während das entsprechende Nickelsalz der Äthylxanthogensäure aus demselben Lösungsmittel in ziemlich großen, quadratischen Tafeln zum Vorschein kommt.

Dieselbe Erscheinung ist auch bei den Wismutxanthogenaten zu beobachten. Das methylxanthogensaure Salz gibt, aus Aceton umkrystallisiert, lange Nadeln; die Verbindung der Äthylxanthogensäure dagegen hat quadratisch-tafeligen Habitus.

Die Analyse des Nickelmethylxanthogenates ergab zweiwertiges Nickel, der Formel $Ni(S_2C.OCH_3)_2$ entsprechend.

Die Analyse des aus Essigäther viermal umkrystallisierten, über Schwefelsäure im Exiccator getrockneten Salzes ergab:

0,1170 g gaben 0,0326 g NiO.
0,1518 g gaben 0,5149 g $BaSO_4$.

Ber. für $Ni(S_2C.OCH_3)$ (Mol.-Gew. = 273):		Gefunden:
Ni	21,49	21,89 %
S	46,99	46,60 „ .

Bei 158°—160° zersetzt sich die Verbindung ohne zu schmelzen.

Anlagerung von Pyridin an das methylxanthogensaure Nickel.

Das methylxanthogensaure Nickel ist in Pyridin mit grasgrüner Farbe löslich. Fügt man zu dieser Lösung so viel Wasser tropfenweise hinzu, bis eine bleibende Trübung entsteht, so erstarrt das Ganze nach kurzem Stehen zu einem blaßgrünen Krystallbrei. Dasselbe Produkt erhält man auch ohne Wasserzusatz, wenn man die Gefäßwand mit einem Glasstab reibt. In diesem Falle muß aber die Lösung sehr konzentriert sein.

Der Krystallbrei wurde in dünner Schicht auf eine Tonplatte gestrichen, und so eine Viertelstunde bis eine Stunde lang offen liegen gelassen. Hierauf wurde er sofort der Analyse unterworfen und auf Stickstoff geprüft.

Die Verbindung ist an der Luft unbeständig. Sie behält wohl ihre Farbe einige Wochen lang bei, selbst an der Luft offen liegen gelassen, das Pyridin wird jedoch allmählich abgegeben, und die braune Farbe des Muttersalzes tritt wieder auf.

Die Resultate für Stickstoff variieren sehr stark, je nachdem man vom rohen oder vom reinen, mehrmals umkrystallisierten Salz ausgeht. Je nachdem wurden Zahlen erhalten, die für 4-, 3-, 2-Pyridin sprechen. Letztere Zahl wurde stets dann erhalten, wenn man von ganz reinem Salz ausging.

Es ist übrigens auch nicht unwahrscheinlich, daß sich verschiedene Stufen der Anlagerung bilden, indem sowohl die Dauer der Pyridineinwirkung, wie die Konzentration der Lösung von Einfluß sein können. Ebenso ist es nicht gleichgültig, wie lange man das Salz trocknen läßt, bevor man es

der Analyse unterwirft. Bei allen diesen Pyridinanlagerungsprodukten ist nämlich eine konstante Abgabe von Pyridin zu beobachten.

Im Exsiccator über Pyridin ist das Salz mit 2 Mol. beständig.

1. Das Anlagerungsprodukt wurde aus rohem Nickelsalz bereitet, eine Viertelstunde lang an der Luft trocknen gelassen und analysiert.

0,1075 g gaben 9,4 ccm N bei 19° und 722 mm.

Ber. für $Ni(S_2C.OCH_3)_2+4(C_5H_5N)$ M.-G.=589:	Gefunden:
N 9,51	9,49 %.

2. Das Anlagerungsprodukt wurde drei Viertelstunden lang an der Luft getrocknet.

0,1912 g gaben 14,6 ccm N bei 20° und 701 mm.

Ber. für $Ni(S_2C.OCH_3)_2+3(C_5H_5N)$ M.-G=510:	Gefunden:
N 8,23	8,00 %.

3. Das Anlagerungsprodukt wurde aus ganz reinem Nickelsalz dargestellt und eine Stunde lang an der Luft getrocknet.

0,0872 g gaben 5,5 ccm N bei 19° und 725 mm.

Ber. für $Ni(S_2C.OCH_3)_2+2(C_5H_5N)$ M.-G.=431:	Gefunden:
N 6,49	6,87 %.

Beim Erhitzen auf 101° verliert die Verbindung ihre grüne Farbe; bei 107°—108° schmilzt sie unter Zersetzung.

Methylxanthogensaures Zink.

Dieses Salz ist sehr leicht darzustellen beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von Zinkchlorid und Kaliummethylxanthogenat in wäßriger, neutraler Lösung. Eine Lösung von 10 g Zinkchlorid in 100 ccm Wasser wurde in der Kälte mit einer Lösung von 21,5 g Kaliummethylxanthogenat in 30 ccm Wasser zusammengebracht. Momentan entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag, der abgesaugt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wird. Ausbeute 20,5 g.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, Alkohol, ziemlich gut löslich in heißem Benzol, Aceton und Pyridin.

Löst man das getrocknete, amorphe Pulver in heißem Benzol, so krystallisieren daraus beim Abkühlen weiße, körnige, ziemlich große Krystalle aus, die an der Luft gänzlich unveränderlich sind.

Beim Erhitzen verliert das Salz nach und nach die Farbe und verkohlt.

Für die Analyse wurde das Salz aus heißem Benzol dreimal umkrystallisiert, einen Tag lang über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

0,1879 g gaben 0,6221 g $BaSO_4$.
0,2100 g gaben 0,0624 g ZnO.

Ber. für $Zn(S_2C.OCH_3)_2$ M.-G. = 280:		Gefunden:
S	45,86	45,48 %
Zn	23,37	23,87 „ .

Anlagerung von Pyridin an das methylxanthogensaure Zink.

Das reine Zinksalz gibt mit Pyridin eine gelblichweiße Lösung. Gibt man zu dieser Lösung einige Tropfen Wasser hinzu, bis die auftretende weiße Trübung gerade noch verschwindet, so krystallisiert in zwei Stunden ein Salz in Form von gelblichweißen Blättchen und Nadeln aus, welche sternförmig zueinander gelagert sind und die bei günstigen Arbeitsbedingungen relativ ziemlich groß werden können.

Dieses Produkt schmilzt bei 80,5°.

Die Analyse ergab auch hier verschiedene Resultate, je nach dem Zeitintervall zwischen Darstellung und Analyse.

1. Die Substanz wurde dargestellt und eine halbe Stunde lang auf der Tonplatte an der Luft getrocknet und analysiert.

0,2170 g gaben 17,6 ccm N bei 18° und 714 mm.

Ber. für $Zn(S_2C.OCH_3)_2 + 3(C_5H_5N)$ M.-G. = 517:		Gefunden:
N	8,13	8,74 % .

2. Dasselbe Salz wurde 20 Stunden später analysiert.

0,2882 g gaben 17,0 ccm N bei 18° und 726 mm.

Ber. für $Zn(S_2C.OCH_3)_2 + 2(C_5H_5N)$ M.-G. = 438:		Gefunden:
N	6,40	6,47 % .

Es wurde noch eine Probe des Salzes dargestellt, eine halbe Stunde lang getrocknet und gewogen und dann in verschiedenen Zeitintervallen wieder gewogen, um die konstante, gleichmäßige Pyridinabgabe zu kontrollieren.

Eine halbe Stunde nach der Darstellung wurden 0,7684 g Substanz abgewogen.

Nach	14	Stunden	wiegt	die	Substanz	nur	0,7645 g
„	23	„	„	„	„	„	0.7624 „
„	38	„	„	„	„	„	0,7588 „
„	61	„	„	„	„	„	0,7532 „
„	109	„	„	„	„	„	0,7422 „
„	157	„	„	„	„	„	0,7306 „
„	181	„	„	„	„	„	0,7244 „
„	205	„	„	„	„	„	0,7240 „
„	445	„	„	„	„	„	0,7116 „
„	925	„	„	„	„	„	0,7010 „
„	1021	„	„	„	„	„	0,7000 „

Der Übergang der gelblichweißen Farbe der pyridinhaltigen Verbindung in die ganz weiße des reinen Zinksalzes ist sehr gut zu beobachten. Gleichzeitig tritt ein Zerfall, ein Verwittern des Krystallhabitus ein. Es dauert ziemlich lang, bis sämtliches Pyridin verschwunden ist.

Im Exsiccator über Pyridin ist das Salz beständig und enthält 2 Mol. Pyridin.

Methylxanthogensaures Quecksilber.

14 g Sublimat wurden in 50 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 15 g methylxanthogensaurem Kalium in 50 g Wasser versetzt.

Es entsteht sofort ein schmutziggrauer, sandiger Niederschlag, der gut filtriert werden kann. Derselbe wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser klar durchging. Darauf wurde die Substanz an der Luft auf einer Tonplatte getrocknet.

Lange offen gelegen, besonders wenn es verunreinigt ist, zersetzt sich das Salz unter Entwickelung knoblauchartig riechender Gase.

Ausbeute 20 g.

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Nur im Pyridin ist sie sehr gut löslich, und auch relativ gut in heißem Aceton, aus dem das Salz in gelblichweißen, langen Nadeln auskrystallisiert.

Aus Pyridin erhält man bei langsamer Krystallisation graulichweiße, perlmutterglänzende Schuppen, bei schnellem Ausfällen mittels Wasserzusatz dagegen einen krystallinischen, grauen, glänzenden, kleinkörnigen Niederschlag.

Die Verbindung gibt kein Anlagerungsprodukt mit Pyridin.

Das zur Analyse verwendete Salz wurde aus heißem Aceton umkrystallisiert und einen Tag lang über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

0,2126 g gaben 0,1206 g HgS.
0,1025 g gaben 0,2328 g $BaSO_4$.

Ber. für $Hg(S_2C.OCH_3)_2$ Mol.-Gew. = 415:		Gefunden:
Hg	48,35	48,91 %
S	30,92	31,20 „ .

Beim Erhitzen auf 90°—100° bräunt sich das Salz, bei 134° wird es schwarz und bei 135°—137° schmilzt es unter Gasentwickelung.

Methylxanthogensaures Eisen.

18 g methylxanthogensaures Kalium, in 50 g Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 6,7 g Eisenchlorid in 20 g Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein schwarzer, zusammenhängender Niederschlag, der nach öfterem Waschen mit kaltem Wasser und nachherigem Trocknen sandige Struktur besitzt.

Ausbeute 10 g.

Das Salz ist in Wasser unlöslich, gut löslich dagegen in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Alkohol.

In diesen Mitteln gelöst, ist die Farbe rotbraun. Die Pyridinlösung dagegen ist gelbbraun.

Aus Benzol öfters umkrystallisiert, erhält man ziemlich große, sehr gut ausgebildete, schwarze Krystalle.

Versucht man das Salz aus Aceton umzukrystallisieren, so erhält man unter Zersetzung Eisenhydroxyd und es entwickeln sich Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und andere schwer zu kontrollierende Gase.

Auch das krystallisierte Salz ist nicht beständig. Mit der Zeit zerfallen die Krystalle, ziehen Wasser an, werden rotbraun, und es tritt der Geruch nach Schwefelkohlenstoff auf.

Die krystallisierte Verbindung zerfällt beim Erhitzen.

Analyse des zwei Tage lang über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Salzes:

0,114 g gaben 0,0236 g Fe_2O_3.
0,1704 g gaben 0,6374 g $BaSO_4$.

Ber. für $Fe(S_2C.OCH_3)_3$ Mol.-Gew. = 377:		Gefunden:
Fe	14,80	14,48 %
S	51,00	51,39 „ .

Anlagerung von Pyridin.

Wie schon erwähnt, löst sich das methylxanthogensaure Eisen in Pyridin mit gelbbrauner Farbe auf. Es wurde so viel Wasser tropfenweise zugegeben, bis eine bleibende, gelbe Trübung entstanden ist. Nach kurzem Stehen sieht man prächtige, goldgelbe Blättchen sich in der Lösung ausscheiden, indem das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach ca. fünf Minuten wird derselbe abgesaugt, auf Tonplatten gepreßt und sofort kurze Zeit lang im leeren Exsiccator evakuiert.

Beim Erhitzen werden die Blättchen bei 70°—80° schwarz und schmelzen bei 88°—90°.

Die Verbindung kann mehrere Tage lang an der Luft aufbewahrt werden, ohne daß merkliche Zersetzung eintritt. Sie ist demnach viel beständiger als das analoge Anlagerungsprodukt des äthylxanthogensauren Eisens:

0,1664 g gaben 10,70 ccm N bei 19° und 725 mm.
0,1500 g gaben 0,0187 g Fe_2O_3.
0,1612 g gaben 0,3689 g $BaSO_4$.

Ber. für $Fe(S_2C.OCH_3)_3 + 3(C_5H_5N)$ M.-G. = 614:		Gefunden:
N	6,87	7,00 %
Fe	9,09	8,72 „
S	31,32	31,44 „ .

Methylxanthogensaures Kobalt.

5,4 krystallisiertes Kobaltchlorid wurden in 40 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 10 g methylxanthogensaurem Kalium in 25 g Wasser versetzt. Der in kurzer Zeit entstandene schwarze, körnige Niederschlag wurde abfiltriert und in Benzol gelöst. Aus der Lösung krystallisieren schöne, große, stark glänzende, schwarze Krystalle aus, welche nochmals aus Benzol umkrystallisiert wurden. Die Krystalle besitzen rhombischen Habitus.

Ausbeute 6,0 g.

Das Salz ist auch ziemlich gut löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Alkohol. In Wasser, Essigäther, Ligroin und

Xylol ist es unlöslich. Die Lösungen besitzen alle eine tiefgrüne Farbe. Die Verbindung ist an der Luft unveränderlich.

0,1354 g gaben 0,0570 g $CoSO_4$.
0,1742 g gaben 0,6798 g $BaSO_4$.

Ber. für $Co(S_2C.OCH_3)_3$ Mol.-Gew. = 380:		Gefunden:
Co	15,50	16,01 %
S	50,73	50,60 „ .

Die Analyse spricht also dafür, daß ein Salz des dreiwertigen Kobalts vorliegt.

Die Verbindung verkohlt beim Erhitzen.

In Pyridin ist sie zwar sehr gut löslich, gibt aber trotzdem keine Anlagerungsprodukte. Zur Konstatierung dieser Tatsache wurde folgender Versuch ausgeführt.

Zu einer konzentrierten Pyridinlösung wurde so lange Wasser tropfenweise zugegeben, bis eine bleibende Trübung entstand. Innerhalb fünf Minuten schieden sich kleine, glänzende, grünliche Krystallblättchen aus, die ziemlich hart sind. Die Stickstoffbestimmung ergab keinen Stickstoff. Es ist wichtig, sowohl bei diesem, wie auch bei den anderen Salzen von einem ganz reinen Produkt auszugehen.

Auch aus Pyridin ohne Wasserzusatz erhält man kein Anlagerungsprodukt.

Methylxanthogensaures Chrom.

13 g methylxanthogensaures Kalium wurden in 30 g Wasser in der Kälte gelöst und mit einer Lösung von 15 g Kaliumchromalaun in 60 g Wasser versetzt. Langsam scheidet sich ein Niederschlag ab. Um eine annehmbare Ausbeute zu erzielen, ist langes Reiben der Gefäßwand und 24stündiges Stehenlassen erforderlich. Bei längerem Stehen ist dem blauschwarzen Niederschlag ein grünes, anorganisches Chromsalz beigemengt.

Bei der Reaktion tritt ziemlich starke Gasentwickelung und ein unangenehmer Geruch auf.

Fein zerrieben, ist das Salz violett.

Ausbeute 6 g.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, ziemlich gut löslich in Pyridin, Benzol und Aceton. An der Luft verändert es sich nicht.

Das zur Analyse verwendete Salz wurde dreimal aus Benzol umkrystallisiert, wobei man ziemlich große, schwarze Krystalle erhält. Diese wurden nach 24 Stunden über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

Die Verbindung schmilzt bei 150°—152° unter Zersetzung und Gasentwickelung.

Die Lösungen des Salzes sind alle tief blauviolett gefärbt.

0,1396 g gaben 0,0286 g Cr_2O_3.
0,1305 g gaben 0,4930 g $BaSO_4$.

Ber. für $Cr(S_2C.OCH_3)_3$, Mol.-Gew. = 373:		Gefunden:
Cr	13,92	14,02 %
S	51,52	51,90 „ .

In Pyridin ist die Verbindung zwar gut löslich, liefert aber kein Additionsprodukt. Dies wurde in den folgenden Versuchen festgestellt:

Eine konzentrierte Pyridinlösung des Salzes wurde so lange tropfenweise mit Wasser versetzt, bis eine bleibende Trübung entstand. Hierbei fällt ein fein krystallinisches, blauviolettes Pulver aus. Dieses wurde eine halbe Stunde lang auf einer Tonplatte an der Luft getrocknet und analysiert. Das Salz ist stickstofffrei.

Eine Pyridinlösung wurde im Vakuum eingedunstet, bis eine ganz harte, schwarze, gelatinöse Masse zurückblieb. Diese wurde pulverisiert und auf Stickstoff geprüft. Sie enthielt keinen Stickstoff.

Methylxanthogensaures Wismut.

Zu einer Lösung von 22 g Wismutchlorid in 50 g Wasser und 18 ccm konzentrierter Salzsäure wird eine Lösung von 31 g methylxanthogensaurem Kalium in 50 g Wasser zugegeben. Sofort fällt ein hellgelber, amorpher Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gibt.

Ausbeute 35 g.

Diese Verbindung ist an der Luft unveränderlich. Sie ist in Wasser unlöslich, dagegen gut löslich in Aceton und Pyridin.

Die Acetonlösung ist dunkelgelb. Aus der heißen Lösung scheiden sich beim Erkalten tiefgelbe, lange Nadeln aus.

Beim Erhitzen verkohlt die Verbindung.

Die analysierte Probe wurde zwei Tage lang über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

0,1623 g gaben 0,0713 g Bi_2O_3.
0,1186 g gaben 0,3117 g $BaSO_4$.

Ber. für $Bi(S_2C.OCH_3)_3$ Mol.-Gew. = 529:		Gefunden:
Bi	39,28	39,40 %
S	36,34	36,11 „ .

Die Feststellung, ob dieses Salz mit Pyridin eine Additionsverbindung eingehe oder nicht, bereitete viele Schwierigkeiten.

Die ersten Versuche hierin ließen zwar auf Vorhandensein von Pyridin schließen. Auch die äußerlichen Anzeichen ließen Pyridinanlagerung vermuten, indem sowohl die Lösung wie das abgeschiedene Produkt eine ganz andere Farbe besitzen als das Muttersalz.

Eine spätere, sorgfältige Wiederholung der Versuche ließ einwandfrei erkennen, daß Pyridin sich nicht angelagert hat, sondern daß eine Zersetzung der Substanz eingetreten ist, wobei sich wahrscheinlich Bi_2S_3 gebildet hat.

Die diesbezüglichen Versuche sind folgende:

Das rohe, nach beschriebener Methode dargestellte Salz wurde in Pyridin gelöst. Die Lösung ist zuerst gelb. Läßt man sofort Wasser zutropfen, bis die auftretende Trübung gerade noch verschwindet, so erhält man im Verlaufe von zehn Minuten einen gelben, amorphen Niederschlag. Dieser wurde abgesaugt und eine halbe Stunde lang auf Ton im leeren Exsiccator getrocknet. Die darauffolgende Analyse ergab keinen Stickstoff.

Läßt man aber dieselbe Lösung, wie oben, längere Zeit, etwa 24 Stunden lang, an der Luft liegen, sei es mit oder ohne Wasserzusatz, so bräunt sich die Lösung allmählich, sie nimmt immer tiefere Nuancen an, bis sie zuletzt ganz schwarz wird.

Dabei fällt ein anscheinend amorpher, braunschwarzer Niederschlag aus, der aber auf Ton getrocknet, als ein feines, glänzendes, krystallinisches Pulver sich darstellt, gelblichbraun, mit einem Stich ins Grünliche.

Nach einer halben Stunde wurde es auf Stickstoff geprüft; es ist stickstofffrei.

Derselbe Versuch wurde mit dem reinen, aus Aceton mehrere Male umkrystallisierten Salz ausgeführt. Die gelbe Farbe der Pyridinlösung dieses Salzes hält zwar länger an, schlägt mit der Zeit aber auch ins Braunschwarze um. Nach 3—4 Tagen ist das Ganze zu einer klebrigen, gelatinösen Masse erstarrt, die zuletzt sehr hart wird. Diese Masse wurde pulverisiert und auf Stickstoff geprüft. Hierbei konnte keine Spur Stickstoff nachgewiesen werden.

Es scheint somit, daß die Verbindung, in Pyridin gelöst, mit der Zeit sich zersetzt, und daß wahrscheinlich ein Sulfid des Wismuts sich bildet.

Methylxanthogensaures Blei.

23 g Bleinitrat wurden in 50 g Wasser gelöst und in der Kälte mit einer Lösung von 20 g methylxanthogensaurem Kalium in 50 g Wasser versetzt. Nach und nach tritt ein käsiger, weißlichgelber Niederschlag auf, bis zuletzt, nach ca. fünf Minuten, das Ganze zu einem dicken Brei erstarrt ist. Dieser wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis keine Salpetersäure mehr im Waschwasser nachgewiesen werden konnte.

Ausbeute 26 g.

Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; einzig siedender Essigäther zeigt relativ gute Löslichkeit für das Salz. Auch Pyridin löst es auf, es entsteht jedoch kein Anlagerungsprodukt.

Aus heißem Essigäther krystallisieren feine Nadeln aus, von gelblichweißer Farbe.

Die zur Analyse verwendete Probe wurde zehn Stunden lang im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1235 g gaben 0,0887 g $PbSO_4$.
0,1211 g gaben 0,2671 g $BaSO_4$.

Ber. für $Pb(S_2C.OCH_3)_2$ Mol.-Gew. = 421:		Gefunden:
Pb	49,12	49,04 %
S	30,45	30,30 „ .

Beim Erhitzen verkohlt die Verbindung.

B. Versuche zur Anlagerung von Pyridin an die Salze der Äthylxanthogensäure.

Anlagerung von Pyridin an äthylxanthogensaures Kupfer.

Das Kupferxanthogenat wurde nach der Methode von Hlasiwetz dargestellt.

5 g Kupferchlorid wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 11,9 g Kaliumxanthogenat in 150 ccm Alkohol versetzt. Es entsteht zuerst ein schwarzbrauner Niederschlag, der aber bald gelb wird. Dieser wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute 6,5 g.

Die Pyridinlösung des Salzes ist tiefbraun gefärbt. Reibt man die Gefäßwand mit einem Glasstab, so erstarrt die ganze Lösung zu einer anscheinend braunen Masse. Auf eine Tonplatte gepreßt, hellt sich die Farbe auf, und wenn das Lösungsmittel vom Ton absorbiert ist, so ist die Substanz kanariengelb gefärbt.

Die Analyse wurde mit einer Probe ausgeführt, die eine Stunde lang im leeren Exsiccator trocknen gelassen wurde. Das Pyridin scheint hier ziemlich fest zu haften. Indessen ist auch hier eine ständige, langsame Abgabe von Pyridin zu beobachten, was schon am allmählichen Umschlag der Farbennuance zu beobachten ist.

0,2348 g gaben 12,30 ccm N bei 18° und 720 mm.
0,2691 g gaben 0,0800 g CuO.

Ber. für $Cu(S_2C.OC_2H_5)+1(C_5H_5N)$ M.-G. = 264:		Gefunden:
N	5,31	5,70 %
Cu	24,10	23,75 „

Das Anlagerungsprodukt verkohlt bei 120°—126°, das Muttersalz bei 180°—200°.

Anlagerung von Pyridin an das äthylxanthogensaure Nickel.

Da das Nickelsalz der Methylxanthogensäure mit Pyridin ein Anlagerungsprodukt lieferte, so wurde auch die entsprechende Verbindung der Äthylxanthogensäure auf die Addition geprüft.

Das Nickeläthylxanthogenat wurde analog der methylxanthogensauren Verbindung dargestellt.

5 g Nickelsulfat wurden in 30 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 10,35 g Kaliumäthylxanthogenat in 30 g Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein brauner Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

Ausbeute 9 g.

In bezug auf Farbe, Beständigkeit, Löslichkeit, Additionsfähigkeit von Pyridin verhält sich diese Verbindung wie das Nickelsalz der Methylxanthogensäure. Auch die Darstellung des Pyridinanlagerungsproduktes ist ganz analog. Hier wurde aber ausschließlich nur reines, umkrystallisiertes Salz verwendet für die Pyridinlösung, und dem entsprechend wurde auch ein Resultat gezeitigt, welches dafür spricht, daß nur zwei Pyridin sich angelagert haben.

0,1433 g gaben 8,5 ccm N bei 19° und 724 mm.

Ber. für $Ni(S_2C.OC_2H_5)_2+2(C_5H_5N)$ M.-G. = 400: Gefunden:

N 6,10 6,46 %.

Das pyridinfreie Salz schmilzt bei 137°, das pyridinhaltige bei 124° unter Gasentwickelung.

Versuch mit äthylxanthogensaurem Baryum und Pyridin.

Das Baryumsalz wurde in Pyridin gelöst. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator auf einem Uhrglas eingeengt, bis eine Krystallkruste sich gebildet hatte. Diese wurde eine Stunde lang auf Ton getrocknet und analysiert. Die Substanz ist stickstofffrei.

Versuch mit äthylxanthogensaurem Wismut und Pyridin.

Eine Lösung von 5 g Wismutchlorid in 40 g Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure wurde mit einer Lösung von 7,6 g Kaliumäthylxanthogenat in 30 g Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein hellgelber Niederschlag. Dieser wird abgesaugt und so lange in kaltem Wasser gewaschen, bis kein Chlor mehr im Waschwasser nachgewiesen werden kann.

Ausbeute 8,5 g.

Aus Essigäther umkrystallisiert, erhält man prächtige, quadratische, gelbe Tafeln, die bei 106° schmelzen.

Von dieser krystallisierten Verbindung wurde eine Probe

in Pyridin gelöst; die Lösung wurde fünf Tage lang an der Luft liegen gelassen, wobei mit der Zeit die gelbe, ursprüngliche Lösung ins Braunschwarze überging. Dabei blieb eine klebrige, schwarze Masse zurück, die mit der Zeit sehr hart wurde. Diese wurde pulverisiert und auf Pyridin untersucht. Es konnte kein Pyridin nachgewiesen werden.

Anlagerung von Pyridin an das äthylxanthogensaure Zink.

3 g des Zinksalzes wurden in 4 ccm Pyridin gelöst; die filtrierte Lösung beginnt bald zu krystallisieren. Der Krystallbrei wurde am Ton abgepresst und die schönen, glänzenden, gelben Prismen und Nadeln in Pyridinatmosphäre stehen gelassen.

0,8840 g benötigen 3,8 ccm H_2SO_4 = 0,300 g Pyridin = 33,95 %.
Berechnet für $(C_2H_5O.CS_2)_2Zn + 2$ Pyridin = 34,0 % Pyridin.

Analog dem methylxanthogensauren Zink addiert demnach auch dieses Salz 2 Mol. Pyridin.

C. Anlagerung von Ammoniak an die Xanthogenate.

Anlagerung von NH_3 an äthylxanthogensaures Nickel.

Frisch dargestelltes Nickeläthylxanthogenat wird durch Schütteln mit der zwanzigfachen Gewichtsmenge konz. Ammoniak gelöst, die filtrierte blaßblaue Lösung im Eis abgekühlt. Sehr bald scheiden sich schöne, blaß graublaue Blättchen aus; dieselben werden schnell abgesaugt und sofort auf einer Tonplatte in trockener Ammoniakatmosphäre (in einem mit KOH und NH_4Cl gefüllten Exsiccator) aufbewahrt. An der Luft verfärben sich die Krystalle in einer Minute grünlich und dann kupferrot.

0,2064 g an der Luft stehen gelassen, geben alles NH_3 ab; nach 24 Stunden beträgt der Gewichtsverlust 0,0520 g = 25,19 %.

0,7871 g benötigen zur Neutralisation des übertriebenen Ammoniaks 11,5 ccm n-H_2SO_4 = 0,1955 g NH_3 d. s. 24,9 %.

0,1522 g des obigen Rückstandes enthalten 0,0377 g NiO = 19,47 %.

Berechnet für $(C_2H_5OCS_2)_2$ Ni: 19,51 % Ni.
Berechnet für $(C_2H_5OCS_2)_2Ni + 6\,NH_3$: 25,3 % NH_3.

Auch das methylxanthogensaure Nickel addiert, wohl $6\,NH_3$, zu schönen blaß graublauen Kryställchen; diese scheinen

jedoch so labil zu sein, daß wir keine übereinstimmenden Analysen erhalten haben.

Anlagerung von NH_3 an äthylxanthogensaures Zink.

3 g frisch dargestelltes Zinkxanthogenat wurden in 25 ccm konz. Ammoniak gelöst, die filtrierte Lösung im Eis abgekühlt. Fast sofort schieden sich schöne, glänzende, breite Nadeln und Blättchen ab; trotz schnellem Absaugen und Aufbewahren in einer trockenen Ammoniakatmosphäre, werden die Krystalle etwas matt.

0,2377 g gaben nach einer Woche 0,0287 g Gewichtsverlust = 12,05 %.
0,8861 g benötigen 6,1 ccm H_2SO_4 = 0,1035 g NH_3 = 11,69 % NH_3.
Berechnet für $(C_2H_5O.CS_2)_2Zn+2NH_3$: 9,97 % NH_3.
Berechnet für $(C_2H_5O.CS_2)_2Zn+3NH_3$: 14,22 % NH_3.

Das Ammoniakanlagerungsprodukt des methylxanthogensauren Zinks ergab bei der Analyse ebenfalls schwankende Resultate; bei Zimmertemperatur und in trockener Ammoniakatmosphäre werden 3 Mol. Ammoniak addiert.

0,8955 g benötigen 8,5 ccm n-H_2SO_4 = 0,1445 g NH_3: 16,1 % NH_3.
Berechnet für $(CH_3O.CS_2)_2Zn+3NH_3$: 15,45 % NH_3.

D. Dreiwertige Metallsalze der Sulfonsäuren.[1])

1. Benzolsulfosaures Aluminium.

14 g des Baryumsalzes wurden in 100 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit einer solchen von 6,7 g krystallisiertem Aluminiumsulfat in 80 ccm Wasser versetzt und am Wasserbade erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Baryumsulfats und Einengen des Filtrats erhält man eine dickflüssige Lösung, die allmählich zu einem Krystallbrei erstarrt. Die stark abgesaugten und unter hohem Druck abgepreßten, schneeweißen, stark hygroskopischen Krystalle wurden analysiert.

0,1242 g ergaben 0,0096 g Al_2O_3.
0,2916 g benötigen 13,3 ccm $^1/_{10}$ n-KOH.
0,2916 g bei 100°—110° getrocknet, ergaben 0,0742 g H_2O.

Berechnet für $[Al(OH_2)_6](C_6H_5.SO_3)_3+3aq$:		Gefunden:
Al	4,10	4,19 %
S	14,57	14,63 „
H_2O	25,12	25,45 „

[1]) Experimentell ausgeführt von H. Frank.

2. Benzylsulfosaures Aluminium.

7,7 g des Baryumsalzes und 3,3 g kryst. Aluminiumsulfat wurden in wäßriger Lösung umgesetzt, das Filtrat stark eingeengt und krystallisieren gelassen. Die erstarrte Krystallmasse wurde scharf abgesaugt, abgepreßt und lufttrocken analysiert. Schneeweiße, feine Kryställchen.

0,1188 g gaben 0,0092 g Al_2O_3.
0,1316 g benötigen 5,58 ccm 1/10 n-KOH.
0,1373 g gaben 0,0318 g H_2O.

Ber. für $[Al(OH_2)_6](C_6H_5.CH_2.SO_3)_3+3aq$:		Gefunden:
Al	3,86	4,10 %
S	13,70	13,73 „
H_2O	23,09	23,16 „

3. p-Phenolsulfosaures Aluminium.

Durch Umsatz des Baryumsalzes mit Aluminiumsulfat dargestellt, erhält man das Aluminiumsalz in schönen dicken Tafeln.

0,1480 g gaben 0,0105 g Al_2O_3.
0,1306 g benötigen 5,65 ccm 1/10 n-KOH.

Berechnet für $[Al(H_2O)_6](C_6H_4(OH)SO_3)+3aq$:		Gefunden:
Al	3,82	3,76 %
S	13,58	13,64 „

4. α-Naphtalinsulfosaures Aluminium.

Das Aluminiumsalz, analog dargestellt, wurde als feines, weißes Krystallpulver erhalten.

0,1048 g benötigen 3,85 ccm 1/10 n-KOH.
0,1135 g benötigen 4,20 ccm 1/10 n-KOH.
0,1621 g gaben 0,0108 g Al_2O_3.

Berechnet für $[Al(OH_2)_6](C_{10}H_7.SO_3)_3+3aq$:		Gefunden:
Al	3,34	3,57 %
S	11,87	11,78, 12,13 „

5. β-Naphtalinsulfosaures Aluminium.

Dieses Salz wurde in schönen, glänzenden Blättchen erhalten.

0,1169 g gaben 0,0066 g Al_2O_3.
0,1047 g benötigten 3,85 ccm 1/10 n-KOH.

Berechnet für $[Al(OH_2)_6](C_{10}H_7.SO_3)_3+3aq$:		Gefunden:
Al	3,34	3,13 %
S	11,87	11,79 „

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium 1916.

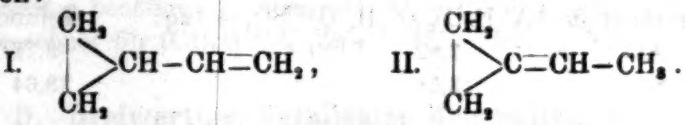
Die Konstitution der Kohlenwasserstoffe Gustavsons: Vinyltrimethylen und Äthylidentrimethylen;

von

O. Philipow.

[Aus dem Laboratorium der Artillerie-Akademie St. Petersburg.]

Diese Frage ist zuerst von G. Gustavson[1]) aufgeworfen worden. Derselbe erhielt aus dem Bromür, $C(CH_2Br)_4$, durch Behandlung mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Lösung einen Kohlenwasserstoff, dem er die Konstitution des Äthyltrimethylens (I) beilegte; durch Addition und nachfolgende Abspaltung von HJ stellte er aus diesem einen anderen Kohlenwasserstoff dar, den er für Äthylidentrimethylen (II) ansprach:

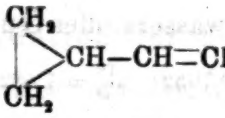
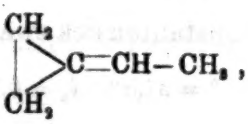


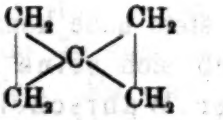
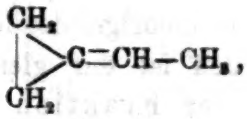
E. Wagner[2]) erklärte den ersteren Kohlenwasserstoff für ein Gemenge von Methylencyklobutan und Cyklopenten. Späterhin haben H. Feeht[3]) und Zelinsky[4]) ihm eine bicyklische Konstitutionsformel, nämlich die des Spiropentans zugeschrieben. W. Ipatiew[5]) und N. Demjanow[6]) endlich, die auch diesen Kohlenwasserstoff studierten, enthielten sich eines abschließenden Urteils über seine Konstitution. Auf den Vorschlag W. Ipatiews unternahm ich den Versuch zur Klärung dieser Frage.

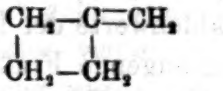
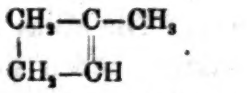
Eine Zusammenstellung der möglichen Konstitutionsformeln für diese beiden isomeren Kohlenwasserstoffe führt zu folgenden drei Formelpaaren:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **54**, 98, 105 (1896); **56**, 93, 95 (1897).
[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **30**, 265 (1898).
[3]) Ber. **40**, 3883 (1907).
[4]) Ber. **45**, 160 (1913).
[5]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **36**, 760 (1904).
[6]) Ber. **41**, 915 (1908).

1.  und  ,

2.  und  ,

3.  und  .

In vorliegender Abhandlung wird gezeigt, daß den Kohlenwasserstoffen Gustavsons das dritte Formelpaar entspricht.

1. Zerlegung des Gustavsonschen Kohlenwasserstoffes in zwei Komponenten.

Beim Fraktionieren des Kohlenwasserstoffes fielen mir zunächst die weiten Grenzen auf, innerhalb deren er überging; Gustavson selbst hat die Siedetemperatur zu 40°—42° angegeben und auf die Gegenwart von Isopentan (ca. 30°) hingewiesen. Je besser nun der von mir benutzte Diphlegmator war und je größere Mengen Kohlenwasserstoff in Arbeit genommen wurden, desto weiter gingen die Siedegrenzen auseinander. Als ich nun 120 g des nach Gustavson hergestellten und über $CaCl_2$ getrockneten Kohlenwasserstoffes und einen Dephlegmator mit 15 Kugeln (Höhe 140 cm) verwendete, gelang es, den Kohlenwasserstoff in zwei nahezu reine Komponenten zu zerlegen (I resp. IV Fraktionen).

Fraktion I	35,5°—39°	(744 mm)	35 g	
„ II	39°—40°	„	16,5 g	Thermometer im Dampfe
„ III	40°—41°	„	24,3 g	
„ IV	41°—41,5°	„	14,2 g	
Rückstand			30 g	

Der Rückstand und ebenso Fraktion I wurden nochmals über metallischem Na mit gewöhnlichem Dephlegmator überdestilliert. Der Rückstand ging hierbei genau bei 42° über. Von Fraktion I wurde der bei 37°—39° übergehende Anteil gesondert aufgefangen.

Die Konstanten dieser beiden Destillationsprodukte sind folgende:

1. Niedrigsiedende Fraktion (37°—39°): $d_4^{23} = 0{,}7075$; $n_D^{23} = 1{,}40335$,
2. Hochsiedende Fraktion (42° 749 mm): $d_4^{23} = 0{,}7860$; $n_D^{3} = 1{,}41738$.

Da die Konstanten des zweiten Kohlenwasserstoffes Gustavsons:

$$Kp^0 = 37{,}5^0;\ d_4 = 0{,}7235;\ d_4^{18} = 0{,}7052;\ n_D^{18} = 1{,}40255,$$

denen der niedrigsiedenden Fraktion stets nahe kommen (auch der Geruch ist der gleiche), so ließ sich seine Identität mit dieser Fraktion mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen. Die etwas zu hohen Zahlenwerte der Konstanten dieser Fraktion ließen sich durch ungenügende Fraktionierung, also durch Beimengung der höhersiedenden Fraktion erklären.

Es wurden nun noch 310 g Kohlenwasserstoff hergestellt und auch der Dephlegmator verbessert (Höhe 185 cm, 30 Kugeln). Da aber bei der Herstellungsweise nach Gustavson nicht mehr als 100 g Bromür gleichzeitig verarbeitet werden können wegen zu stürmischen Reaktionsverlaufes, so führte ich die Reaktion bei Anwesenheit von nur Spuren Alkohol aus. Diese Abänderung ermöglicht die gleichzeitige Verarbeitung von bis zu 500 g Bromür. Die Ausbeute ist in beiden Fällen die gleiche und beträgt nicht unter 75%. Es stellte sich heraus, daß unter diesen Bedingungen der höhersiedende Kohlenwasserstoff rein und ohne Beimengung des niedriger siedenden erhalten wird; $Kp^0 = 41{,}5^0$ (wenn das Thermometer in den Dämpfen $= 42^0$).

2. Oxydation der Kohlenwasserstoffe.

Nachdem es sich herausgestellt hatte, daß der Gustavsonsche Kohlenwasserstoff ein Gemenge zweier verschiedener Kohlenwasserstoffe sei, mußte jede der beiden Komponenten einer gesonderten weiteren Untersuchung unterworfen werden. Hierzu wurde in erster Linie die Oxydationsmethode herangezogen. Die Oxydation wurde mittels Permanganat in wäßriger Acetonlösung [Sachs[1])] vorgenommen. Das Aceton war über $KMnO_4$ destilliert und sowohl die Acetonlösung des Kohlenwasserstoffes als auch die wäßrig-acetonige Permanganatlösung wurden auf 0° abgekühlt, worauf die letztere portionsweise unter Umschütteln und Kühlung mit Eiswasser zu ersterer hinzugegeben wurde.

---

[1]) Ber. 34, 497 (1901).

Oxydation der höher siedenden Fraktionen.

20 g Kohlenwasserstoff ($Kp^0 = 40{,}5^0$—$41{,}5^0$) wurden in 100 ccm Aceton gelöst. 31 g $KMnO_4$ wurden in 1260 ccm Aceton und 70 ccm H_2O gelöst. Die Oxydation dauerte $2^1/_2$ Stunden. Ein großer Teil des Kohlenwasserstoffes war unverändert geblieben. Unter diesen Bedingungen geht also die Oxydation weiter und führt zur Bildung von Säuren. Die Acetonlösung wurde von den ausgeschiedenen Mn-Oxyden abfiltriert, zur Neutralisation des KOH-Überschusses mit CO_2 gesättigt und auf dem Wasserbade mit Dephlegmator (4 Kugeln) destilliert. Der glykolhaltige wäßrige Destillationsrückstand wurde mit den vom Auswaschen der Manganoxyde mit heißem H_2O herrührenden Waschwässern vereinigt und mit einer Lösung von 40 g $K_2Cr_2O_7$ + 70 g H_2SO_4 in 500 ccm H_2O während 5 Stunden, bis alles $K_2Cr_2O_7$ reduziert war, auf dem Wasserbade der Oxydation unterworfen. Die abgekühlte Lösung wurde 5mal mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde mit gesättigter Na_2CO_3-Lösung geschüttelt und abgeschieden. Die Sodalösung wurde mit überschüssiger H_2SO_4 angesäuert und wiederum 5mal mit Äther ausgeschüttelt. Beide ätherischen Lösungen wurden mit Na_2SO_4 entwässert.

Es wurden also zwei Ätherauszüge erhalten:

A. Ätherauszug der sauren Oxydationsprodukte,

B. Ätherauszug der neutralen Oxydationsprodukte.

Schließlich noch:

C. Der wäßrige Extraktionsrückstand.

A. Untersuchung der sauren Oxydationsprodukte.

Der Äther wurde mit Dephlegmator abdestilliert. Der flüssige Destillationsrückstand krystallisierte teilweise. Die Säuren wurden je zweimal mit $CHCl_3$ und mit Äther behandelt. Es wurden erhalten:

a) Säuren, unlöslich in $CHCl_3$, wenig löslich in Äther;

b) ätherische Lösung der in $CHCl_3$ unlöslichen Säuren;

c) Lösung von Säuren in $CHCl_3$.

a) Untersuchung der in $CHCl_3$ unlöslichen, in Äther wenig löslichen Säuren.

Die Säuren wurden in einer Benzol + $CHCl_3$-Lösung auf-

gelöst und diese langsam verdunstet. Nachdem ein Teil auskrystallisiert war, wurde die Mutterlauge in ein anderes Schälchen abgegossen.

Beide Krystallfraktionen schmolzen bei 182,5°, d. i. der Schmelzpunkt der Bernsteinsäure. Der Menge nach ist diese Säure unter den sauren Produkten am stärksten vertreten.

0,1962 g gaben 0,2921 g CO_2 und 0,0892 g H_2O.

Berechnet für $C_4H_6O_4$:		Gefunden:
C	40,00	40,60 %
H	5,08	5,05 „ .

Zum Zwecke der weiteren Identifizierung wurde die Säure mit CH_3COCl in ein Rohr eingeschmolzen und durch 6stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade in ihr Anhydrid übergeführt. Nach Entfernung des Überschusses an CH_3COCl und der Essigsäure im Vakuumexsiccator wurde die krystallinische Masse aus $CHCl_3$ + Toluol umkrystallisiert, auf poröser Platte abgepreßt und ihr Schmelzpunkt bestimmt. Schmp. 120°, was der Schmelztemperatur des Bernsteinsäureanhydrids entspricht.

b) Untersuchung der ätherlöslichen, in $CHCl_3$ unlöslichen Säuren.

Der nach Behandlung mit $CHCl_3$ hinterbliebene feste Rückstand wurde zweimal mit wasserfreiem Äther gewaschen, die Lösung filtriert und der Äther abgedunstet. Der Rückstand wurde nochmals mit wenig Äther behandelt. Der größte Teil des Rückstandes blieb hierbei ungelöst, es war demnach in der Lösung die in Äther wenig lösliche Bernsteinsäure enthalten; auf poröser Platte abgepreßt, zeigte sie den Schmp. 182,5°—183°.

c) Untersuchung der in $CHCl_3$ löslichen Säuren.

Es waren hier sowohl feste als flüssige Säuren vertreten. Das $CHCl_3$ wurde bei niedriger Temperatur verdunsten gelassen, um ein eventuelles Entweichen flüchtiger Säuren zu vermeiden. Aus dem Rückstand wurden die flüssigen Säuren mit Wasserdampf abgeblasen. Sie erwiesen sich als Ameisensäure (Reduktion von Ag_2CO_3) und Essigsäure. Die festen Säuren wurden aus der wäßrigen Lösung durch zweimaliges Ausschütteln mit Äther extrahiert und der Äther zuerst an freier Luft, hernach im Vakuumexsiccator verdunsten gelassen.

Die im Rückstand hinterbliebenen Säuren wurden auf poröser Platte abgepreßt und hierauf zweimal mit viel überschüssigem Benzol behandelt. Ein Teil der Säuren blieb ungelöst. Dieser Rückstand wurde abfiltriert und aus Äther umkrystallisiert. Schmp. 92°—94°. Nach einige Minuten langer Überhitzung bis auf 120° wurde die Kapillare geöffnet und in ein Vakuum gebracht. Eine erneute Schmelzpunktbestimmung ergab 93° bis 94°; der Schmelzpunkt hatte sich somit nicht verändert. Dies zeigte, daß hier Glutarsäure und nicht Oxyglutarsäure vorlag.

B. Untersuchung der neutralen Oxydationsprodukte.

Nach Abdestillieren des Äthers mit Dephlegmator wurde der Destillationsrückstand mit Wasserdampf abgeblasen.

Untersuchung des Destillates. Das Destillat wurde mit K_2CO_3 gesättigt und dreimal mit Äther ausgezogen. Die ätherische Losung wurde mit Na_2SO_4 entwässert und mit einem 6-Kugel-Dephlegmator vorsichtig destilliert. Der Rückstand wurde mit essigsaurem Semicarbazid ausgeschüttelt. Das ausgeschiedene Semicarbazon zeigte umkrystallisiert den Schmp. 201°.

0,1823 g gaben 0,3161 g CO_2 und 0,1165 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_9ON_3$:		Gefunden:
C	47,24	47,13 %
H	7,09	7,01 „ .

Es liegt hier also das Semicarbazon des Cyklobutanons vor, für das Kishner[1]) den Schmp. 201° angibt. Die nichtflüchtigen neutralen Produkte ergaben eine äußerst geringe Menge eines dickflüssigen Öles, welches augenscheinlich Glykol war.

C. Die Untersuchung der wäßrigen Lösung ergab Spuren von Oxalsäure.

Die Oxydation der höher siedenden (42°) Fraktion lieferte dieselben Produkte. Bei sehr geringer Konzentration des $KMnO_4$ ($< 0{,}5\,\%$) erhält man viel flüssige Säuren neben wenig festen.

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39, 925 (1907).

Die Ca-Salze dieser Säuren sind alle in H_2O leicht löslich. Es gelang jedoch nicht, dieselben zu identifizieren, da das Trocknen und die Trennung derselben voneinander, ohne daß Wasserabspaltung eintrat, eine äußerst heikle Sache war. Deshalb wurde das Säuregemisch mit Chromsäure weiter oxydiert und hierbei dieselben Produkte wie vorher, nämlich hauptsächlich Bernsteinsäure, in geringerer Menge Glutarsäure und wenig Cyklobutanon erhalten. Es erwies somit die Oxydation, daß die höher siedenden Fraktionen (40,5°–42°) der Hauptsache nach aus Methylencyklobutan und Cyklopenten bestehen; das steht, sofern man hier von einer Isomerisation absieht, mit der Ansicht Wagners[1]) im Einklang. Es ist jedoch, wie aus dem vorhergegangenen ersichtlich, das Cyklopenten zu streichen und die Bildung der Glutarsäure durch Eintreten von Isomerisation zu erklären. Diese Deutung finden wir bei Gustavson, nach dem die Isomerisation über den Aldehydalkohol mit 3- bzw. 4gliedrigem Cyklus verläuft. Die Annahme einer 3gliedrigen Ringbildung fällt weg, wie schon im vorhergegangenen gezeigt worden ist; außerdem finden sich nirgends in der Literatur Hinweise auf die Möglichkeit eines direkten Überganges von 3gliedriger Ringbildung zu 5gliedriger; auch ist die Glutarsäure niemals unter den Oxydationsprodukten von Trimethylenverbindungen beobachtet worden. Gustavson konnte für seine Annahme keine faktischen Belege aufbringen, gegenwärtig verfügen wir aber über solche. Daß sich Tetramethylencyklene leicht zu Pentamethylencyklenen isomerisieren, haben die Untersuchungen von Demjanow und anderen erwiesen. So hat Kishner[2]) den Übergang tertiärer Alkohole vom Typus

$$\begin{array}{l} CH_2-CH.COH<^{R}_{R} \\ \;\;|\qquad\;\;| \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

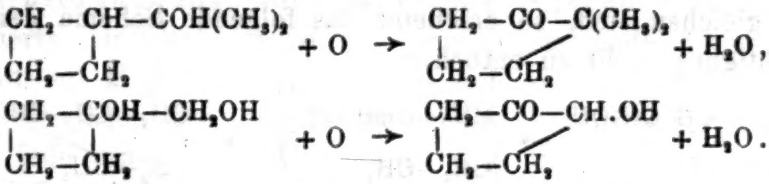
in 5gliedrige cyklische Verbindungen in saurer Lösung (Chromsäuremischung, Oxalsäure, halogensubstituierte Säuren) beobachtet.

---

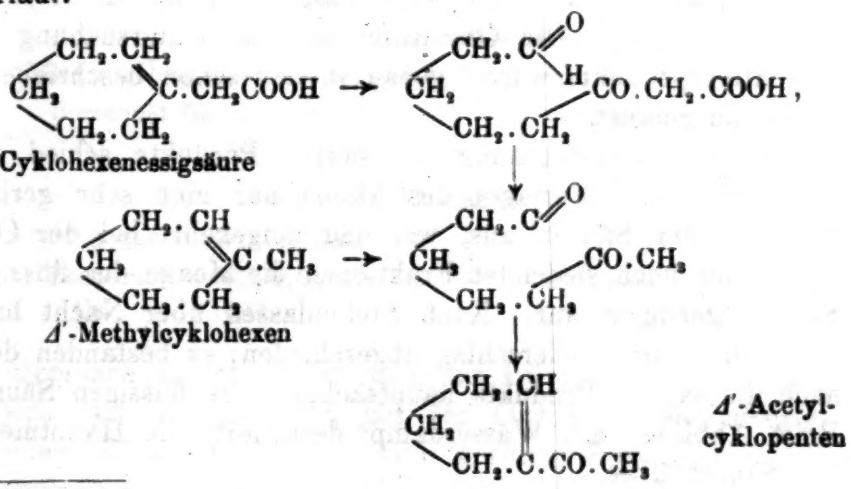
[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 265 (1898).

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 517 (1905); **40**, 681 (1908); **41**, 1135 (1909); **43**, 1149 (1911).

Da ich die weitere Oxydation (nach Behandlung mit $KMnO_4$) wie auch Kishner mit Chromsäuremischung ausführte, nur daß dieser die Oxydation sich in der Hitze vollziehen ließ, so läßt sich der Oxydationsverlauf des Glykols aus der höher siedenden Fraktion folgendermaßen mit dem von ihm gegebenen Oxydationsschema in Parallele bringen:

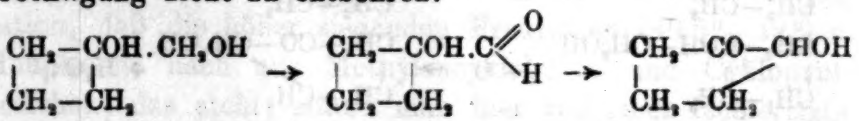


Es findet jedoch auch in alkalischer $KMnO_4$-Lösung teilweise Bildung von Glutarsäure statt, während das obige Schema sich bloß auf die Oxydation in saurer Lösung bezieht. Es wäre demnach höchst erwünscht, über Tatsachen zu verfügen, die die Glutarsäurebildung auch in alkalischer Lösung erklären könnten. Sehr interessant ist in dieser Hinsicht eine Arbeit von Perkin und Wallach.[1]) Diese erhielten bei der Oxydation von Δ'-Cyklohexenessigsäure mit verdünnter $KMnO_4$-Lösung bei 0° statt der erwarteten Bioxysäure und Ketobicarbonsäure nur δ-Acetylvaleriansäure nebst Δ'-Acetylcyklopenten. Da dieses letztere sich aber auch unter denselben Bedingungen aus Δ-Methylcyklohexen[2]) bildet, so geben die genannten Autoren folgendes Schema für den Oxydationsverlauf:

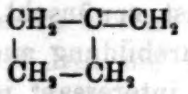


[1]) Ber. 42, 145 (1909).
[2]) Ann. Chem. 359, 298 (1908).

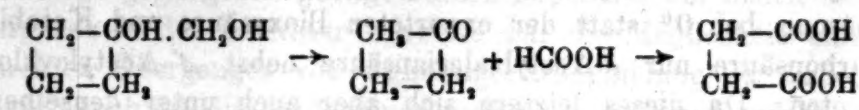
und erklären diese Isomerisation durch die Bildung des Aldehydes mit offener Kette, aus dem sich in alkalischer $KMnO_4$-Lösung eine Verbindung mit 5gliedrigem Ringkomplex bildet.[1]) Lassen wir nun auch in unserem Falle eine solche Isomerisation über den Aldehyd zu, um so mehr, als es hier ja keiner Ringaufspaltung bedarf und die Reaktionsbedingungen die gleichen sind, so erscheint das folgende Schema der Berechtigung nicht zu entbehren:



So kann dann folglich, wenn man die Bildung der Glutarsäure durch Isomerisation erklärt, der höher siedenden Fraktion die Konstitution



zugeschrieben und ihr normaler Oxydationsverlauf durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



Oxydation der niedrig siedenden Fraktionen.

Es kamen 20 g Kohlenwasserstoff der Fraktion 37°—39° zur Verwendung. Die Oxydation und die Untersuchung der Oxydationsprodukte wurde genau in der schon beschriebenen Weise ausgeführt.

Bei der Untersuchung der sauren Produkte schied sich dieses Mal nach Verjagen des Äthers nur eine sehr geringe Menge fester Säuren aus, während umgekehrt bei der Oxydation der hoch siedenden Fraktionen die Menge der flüssigen Säuren geringer war. Nach Stehenlassen über Nacht hatte sich kein neuer Niederschlag abgeschieden; es bestanden demnach die sauren Produkte hauptsächlich aus flüssigen Säuren. Beim Abblasen mit Wasserdampf destillierte die Hauptmenge der Säuren über.

---

[1]) Ann. Chem. 359, 298 (1908).

Untersuchung der nichtflüchtigen Säuren.

Nach Abdestillieren des Äthers aus der Lösung wurde die kleine Menge fester Säuren aus Benzol + Aceton umkrystallisiert; Schmp. 182° (Bernsteinsäure).

Untersuchung der flüchtigen Säuren. Das neutralisierte Destillat wurde auf dem Wasserbade eingeengt, sodann mit H_2SO_4 angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verjagen des Äthers hinterblieb bloß flüssige Säure ohne jede Spur von Krystallen. Die Säure wurde unter 15 mm Druck destilliert; sie ging, abgesehen von einer kleinen Menge, die niedriger siedete, vollständig (ca. 7 g) bei 146° über. Beim Abkühlen erstarrte sie zu strahligen Krystallen vom Schmp. 32°. Daraus wurde ein Semicarbazon hergestellt, welches nach Umkrystallisieren aus viel Alkohol bei 187° schmolz (unter Zersetzung); mit essigsaurem Phenylhydrazin in wäßriger Lösung wurde ein Phenylhydrazon erhalten, das, aus Benzol umkrystallisiert, bei 108° schmolz. Durch Titrieren wurde festgestellt, daß es sich um eine einbasische Säure handelte.

0,2030 g gaben 0,3847 g CO_2 und 0,1277 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_8O_3$:		Gefunden:
C	51,72	51,68 %
H	6,90	6,99 „ .

Analyse des Semicarbazons.

0,2304 g gaben 47,63 ccm N_2 bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_6N_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
N	24,28	24,41 % .

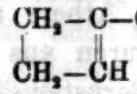
Analyse des Ca-Salzes.

0,0561 g gaben 0,0117 g CaO.

Berechnet für $(C_5H_7O_3)_2Ca$:		Gefunden:
Ca	14,81	14,90 % .

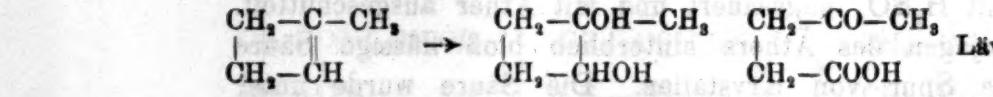
Demnach haben wir es hier mit Lävulinsäure zu tun, die sich fast ausschließlich bei der Oxydation der niedrigsiedenden Fraktion bildet. Die geringe Beimengung von Bernsteinsäure läßt sich durch Verunreinigung mit Methylencyklobutan, oder aber noch einfacher durch weitere Oxydation der Lävulinsäure zu Bernsteinsäure erklären. Es stellt folg-

lich die niedrigsiedende Fraktion Methylcyklobutan vor, dessen Konstitution durch die Formel



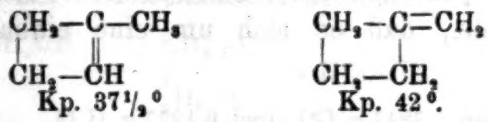
ausgedrückt wird.

Den Verlauf der Oxydation kann man durch folgendes Schema ausdrücken:



Da aber der zweite Kohlenwasserstoff Gustavsons mit der niedrigsiedenden Fraktion identisch ist, so ist auch er als Methylcyklobuten anzusprechen.

Demnach besteht das Kohlenwasserstoffgemisch Gustavsons, wie solches die Oxydation dartut, aus dem mit dem zweiten, von Gustavson Äthylidentrimethylen genannten Kohlenwasserstoff identischen Methylcyklobuten und Methylencyklobutan (im Verhältnis 1:2):



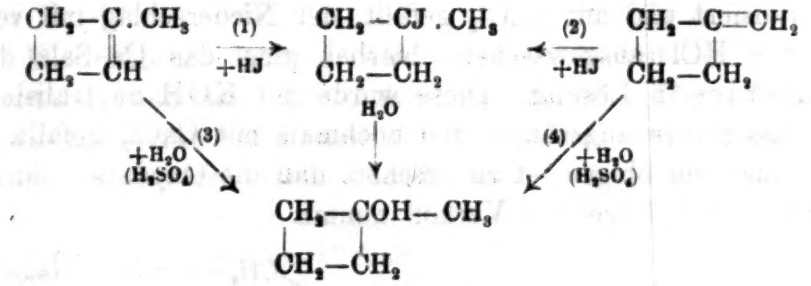
3. Oxydation des tertiären Alkohols.

Zuerst ist dieser Alkohol von Gustavson, später auch von Demjanow dargestellt und untersucht worden. Schon Gustavson hatte für ihn vier verschiedene Darstellungsweisen aus demselben Kohlenwasserstoff gefunden. Daraus ist ersichtlich, daß bei seiner Darstellung keinerlei Isomerisationserscheinungen im Spiele sind, es sei denn, daß man in allen vier Fällen Isomerisation annähme, was unwahrscheinlich ist. Somit müßte sich aus der Konstitution dieses Alkohols auch diejenige der Kohlenwasserstoffe bestimmen lassen. Es haben denn auch Gustavson und späterhin Demjanow[1]) ihn der Oxydation unterworfen; doch gelang es keinem von beiden, hierbei irgendwelche Zwischenprodukte oder Säuren zu fassen, die einen Schluß auf seine Konstitution erlaubt hätten.

Nachdem es mir gelungen war, die Konstitution der Gustavsonschen Kohlenwasserstoffe durch Oxydation fest-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 43, 509 (1911); 45, 176 (1913).

zustellen, war ich zu dem Schlusse gekommen, daß die Konstitution des Alkohols sich aus dem Schema seiner Darstellung erklären ließe:



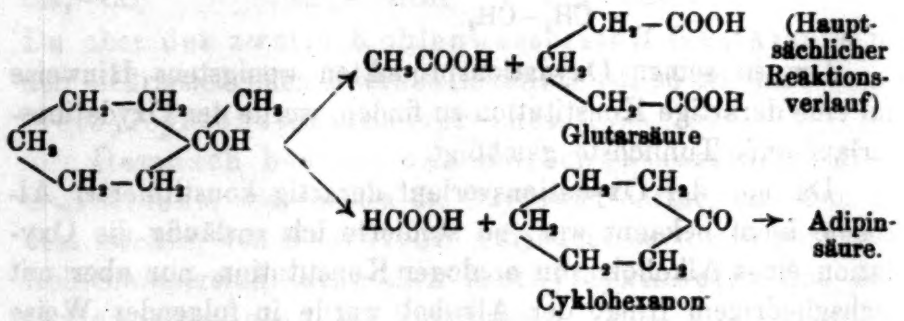
Um in seinen Oxydationsprodukten wenigstens Hinweise auf eine derartige Konstitution zu finden, wurde der Oxydationsverlauf aufs Tunlichste gemäßigt.

Da mir der Oxydationsverlauf derartig konstituierter Alkohole nicht bekannt war, so studierte ich vorläufig die Oxydation eines Alkohols von analoger Konstitution, nur aber mit sechsgliedrigem Ring; der Alkohol wurde in folgender Weise dargestellt:

Es wurden 22 g Methylcyklohexanol [Kp. 154°—156° (759 mm)] und 72,16 g $KMnO_4$, gelöst in 1804 g H_2O (4%), verwendet. Die Oxydation wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt und dauerte, unter häufigem Umschütteln, über 2 Wochen (aller Alkohol befand sich in Lösung). Die Mn-Oxyde wurden hierauf abgenutscht und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde, um unangegriffenen Alkohol und flüchtige Oxydationsprodukte zu entfernen, mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit K_2CO_3 gesättigt, die hierbei erhaltene obere Flüssigkeitsschicht abgehoben und mit Semicarbazid geschüttelt, wodurch ein sehr geringer Niederschlag vom Semicarbazon des Cyklohexanons, Schmp. 166°, entstand. Die Pottaschelösung mit H_2SO_4 angesäuert und nochmals mit Wasserdampf abgeblasen; im Destillat wurde gefunden: Ameisensäure (Schwärzung von Ag_2CO_3) und Essigsäure, deren Salz, aus heißem Wasser umkrystallisiert, 64,57% Ag lieferte; berechnet 64,64%.

An nichtflüchtigen Säuren wurden im Ätherauszug gefunden: Adipinsäure (wenig), Schmp. 149°, und Glutarsäure (Schmp. 93°—94°). Der wäßrige Extraktionsrückstand wurde neutralisiert und mit $CaCl_2$ gefällt, der Niederschlag mit verdünnter HCl ausgewaschen; hierbei ging das Ca-Salz der Oxalsäure in Lösung. Diese wurde mit KOH neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und nochmals mit $CaCl_2$ gefällt.

Aus dem obigen ist zu ersehen, daß die Oxydation dieses Alkohols den folgenden Verlauf nimmt:



Oxydation des aus dem Gustavsonschen Kohlenwasserstoff dargestellten tertiären Alkohols.

19 g Alkohol (Frakt. 116°—119°) wurden wie oben, jedoch mit verdünnterer (2,6%) $KMnO_4$-Lösung (26,26 g $KMnO_4$), der Oxydation unterworfen. Dieselbe dauerte $2^1/_2$ Wochen. Nachdem Entfärbung eingetreten war, wurde die unfiltrierte Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit K_2CO_3 gesättigt und mit Äther erschöpft. Der Äther wurde vorsichtig abdestilliert und der Destillationsrückstand, der viel unveränderten Alkohol enthielt, mit essigsaurem Semicarbazid behandelt. Nach langem Schütteln fiel ein weißer Niederschlag aus, der umkrystallisiert den Schmp. 201° zeigte, folglich das Semicarbazon des Cyklobutanons war. Die nach dem Abblasen hinterbliebene Flüssigkeit wurde filtriert, eingeengt, mit H_2SO_4 angesäuert und im Extraktionsapparat mit Äther erschöpft. In der wäßrigen Lösung wurde Oxalsäure gefunden.

Aus der ätherischen Lösung wurde der Äther verjagt, der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat wurden Ameisensäure (Schwärzung von Ag_2CO_3) und Essigsäure gefunden.

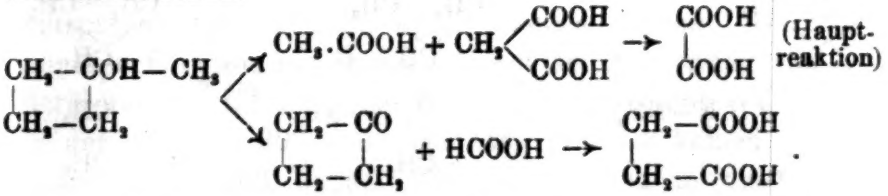
Analyse des Silberacetates.

0,1004 g gaben 0,0648 g Ag.

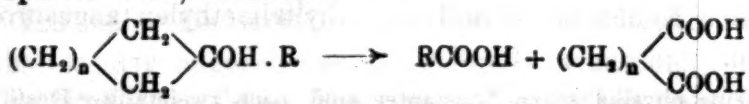
Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$:		Gefunden:
Ag	64,66	64,54 % .

Die wäßrige Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und dann der Äther abdestilliert. Der krystallinische Destillationsrückstand wurde zweimal mit $CHCl_3$ behandelt, wobei er teilweise in Lösung ging. Das Ungelöste erwies sich nach dem Schmp. 182° und dem durch Erhitzen mit CH_3COCl erhaltenen Anhydrid, Schmp. 118°, als Bernsteinsäure. Im chloroformlöslichen Anteil wurde nach dem Umkrystallisieren **Malonsäure** erkannt (Schmp. 132°, Verwandlung in Essigsäure beim Erhitzen).

Die Bildung dieser Produkte läßt sich folgendermaßen veranschaulichen:



So verläuft denn die Oxydation beider tertiären Alkohole in durchaus analoger Weise und es ist anzunehmen, daß die Oxydation solcher Alkohole in zwei Richtungen, hauptsächlich aber in der Weise verläuft, daß das Ringsystem gleichzeitig zu beiden Seiten des tertiären Kohlenstoffatoms aufgespalten wird, nämlich:



Der Tetramethylenring in den Kohlenwasserstoffen Gustavsons findet also auch, trotz der geringen Menge Cyklobutanon, durch die Oxydation dieses Alkohols seine Bestätigung.

4. Darstellung von Äthylcyklopropan und Methylcyklobutan.

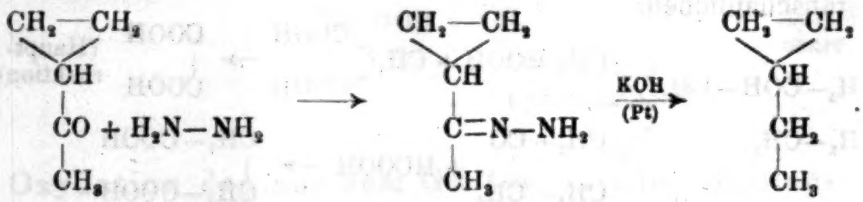
Nachdem die Konstitution der Gustavsonschen Kohlenwasserstoffe durch die Oxydation festgestellt war, erschien es von Wichtigkeit, das Äthylcyklopropan und das Methylcyklo-

butan synthetisch darzustellen, um sie mit dem Hydrierungsprodukt der Gustavsonschen Kohlenwasserstoffe vergleichen zu können.

Das Äthylcyklopropan stellte ich nach Kishner[1]) dar aus Acetyltrimethylen, welches seinerseits nach Lipp[2]) aus Acetylpropylalkohol hergestellt wurde. Die Konstanten dieses Alkohols sind nach meinen Untersuchungen die folgenden:

Kp. 116°—118° (33 mm). Bestimmung des spez. Gewichts:
Gewicht H_2O bei 4° = 1,0026 g.
„ des Alkohols bei 20° = 1,0097 g; d_4^{20} = 1,0071.
„ „ „ „ 16° = 1,0153 g; d_4^{16} = 1,0126; n_D^{16} = 1,44146.
„ „ „ „ 0° = 1,0267 g; d_4^{0} = 1,0240; nach Lipp d_0^{0} = 1,01586.

Der Reaktionsverlauf nach Kishner ist in diesem Falle der folgende:



Über die Konstitution des Acetyltrimethylens bestehen keinerlei Zweifel, seit dieselbe durch Wagner[3]) vollkommen sicher bewiesen worden ist.

Da nun auch die Kishnersche Reaktion, nämlich der Übergang vom Azin zum Kohlenwasserstoff, eine normal verlaufende Reaktion ist, so muß der aus dem Acetyltrimethylen erhaltene Kohlenwasserstoff als Äthyltrimethylen angesprochen werden.

Seine physikalischen Konstanten sind, nach zweimaliger Destillation über Na, die folgenden: Kp. 36½°—37° (755 mm).
Gewicht (in g) des Kohlenwasserstoffs bei 0° = 0,7069; d_4^{0} = 0,7055.
„ „ „ 18,25° = 0,6884; $d_D^{18,25}$ = 0,6866; $n_D^{18,25}$ = 1,37973.
„ H_2O bei 4° = 1,0026; Ber. MR^1 = 23,02; Gef. MR^2 = 23,61.
Analyse:
0,1072 g gaben 0,3360 g CO_2 und 0,1370 g H_2O.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. in einer Reihe von Abhandlungen in den Jahren 1911 nnd 1912.
[2]) Ber. 22, 1207 (1889).
[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 261 (1898).

Berechnet für C_5H_{10}:		Gefunden:
C	85,71	85,48 %
H	14,29	14,20 „ .

Die Gewinnung des Methylcyklobutans ist, im Gegensatz zu der des Äthylcyklopropans, vielfach versucht worden; einige Autoren glaubten es auch dargestellt zu haben.

Die erste hierauf bezügliche Arbeit erschien 1882. Perkin und Colman[1]) haben einen Kohlenwasserstoff hergestellt, indem sie auf das in Toluol gelöste Dibromid, $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CH_2Br$, fein zerteiltes metallisches Na einwirken ließen. Doch haben sie nur seinen Kp. 39°—42° angegeben. Ferner nahm Aschan[2]) an, daß er bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf die Amylene des Fuselöles entstehe. Engler und Routala[3]), die die Untersuchung Aschans wiederholten, mit Amylenen, die nach Wurtz-Eltekoff dargestellt waren, fanden in der entsprechenden Fraktion nur normales Pentan. Desgleichen konnten Engler und Halmai[4]) bei der Zersetzung von Zylinderöl unter dem Einfluß von hohem Druck und hoher Temperatur in der zwischen 30°—40° siedenden Fraktion keinen cyklischen Kohlenwasserstoff finden. Ebenso konnten in den Arbeiten Ipatiews[5]) über Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe keinerlei Cyklobutanderivate in den niedrigsiedenden Fraktionen konstatiert werden. Zelinsky und derselbe in Gemeinschaft mit Lisitzin[6]) wollen diesen Kohlenwasserstoff in Händen gehabt haben. Endlich versuchte Demjanow[7]) die Darstellung von Methycyklobutan aus Cyklobutylcarbinol.

Ich habe die Arbeit von Perkin und Colman unter Einhalten der angegebenen Bedingungen wiederholt, nur daß ich an Stelle von Toluol Xylol verwendete. Die Hauptfraktion siedete bei 38°—39,5° (die äußeren Temperaturgrenzen der Destillation 35,5°—40,5°); $d_4^0 = 0{,}6637$; reagiert energisch mit HNO_3 und mit Br_2; $C(NO_2)_4$ gibt dunkelgelbe Färbung, was auf eine doppelte Bindung hinweist. Es erwies sich, daß dieser Kohlenwasserstoff ein Gemisch von n-Penten, Piperylen (durch

[1]) Journ. Chem. Soc. 53, 201 (1888).
[2]) Ann. Chem. 324, 26 (1909).
[3]) Ber. 42, 4616 (1909). [4]) Ber. 43, 401 (1910).
[5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 43, 1420, 1436 (1911).
[6]) Ebenda 41, 324 (1909). [7]) Ebenda 42, 842 (1910).

das Tetrabromid identifiziert) und Penten, welches letztere durch das Dibromid und die Bildung von Bernsteinsteinsäure bei der Oxydation mit HNO_3 identifiziert wurde. Das Dibromid für diese und die folgende Arbeit stellte ich aus γ-Pentylenglykol her.

Das γ-Pentylenglykol wurde durch Einwirkung von Na-Amalgam auf wäßrigen Acetylpropylalkohol im CO_2-Strome erhalten.[1]) Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung mit K_2CO_3 gesättigt; da das Glykol dadurch nur sehr unvollständig abgeschieden wird und auch in Äther nur sehr wenig löslich ist, so wurde dasselbe mit Alkohol aus der Pottaschelösung ausgezogen. Das Glykol, destilliert bei 20 mm Druck, zeigt folgende Eigenschaften:

Kp. 133½—134° (30—32 mm).
d_4^0 = 1,0021; Gewicht des Glykols bei 0° = 2,0309 g.
$d_4^{16,8}$ = 0,9960; „ „ „ „ 16,8° = 2,0165 g.
„ „ H_2O „ 4° = 2,0246 g.
$n_D^{16,8}$ = 1,44388. MR^2 = 28,45; ber. MR^2 = 28,34.

Das 1,4-Dibrompentan, $CH_2Br.CH_2.CH_2.CHBr.CH_3$, wurde erhalten durch vierstündiges Erhitzen eines Gemisches des Glykols mit der vierfachen Menge bei 0° gesättigten HBr auf 125°—130° im zugeschmolzenen Glasrohre. Ausbeute 77—80% Dibromid. Langes Erhitzen ist nach Lipp[2]) unnötig. Es siedet unter 20 mm Druck sehr konstant bei 91°—93° (mit minimaler Zersetzung). Seine Konstanten sind folgende:

d_4^0 = 1,6983; Gewicht des Dibromids bei 0° = 1,7027 g.
$d_4^{17,2}$ = 1,6731; „ „ „ „ 17,2° = 1,6775 g.
„ „ H_2O „ 4° = 1,0026 g.
$n_D^{17,2}$ = 1,50911. MR^2 = 41,036; ber. MR^2 = 40,82.

Die Einwirkung von Zn-Staub auf 1,4-Dibrompentan (85 g), in 75prozent. Alkohol gelöst, lieferte statt Methylcyklobutan reinstes n-Pentan (7 g), welches mit Eiswasser gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet gleich bei der ersten Destillation über metallisches Na vollkommen konstant bei 35,3° (745 mm) überging. Der Reaktionsverlauf war ein sehr langsamer gewesen (12 Stunden bei 80°—85°); dieses stimmt ganz mit den

[1]) Journ. Chem. Soc. 51, 836 und Ber. 22, 2567 (1889).
[2]) Ber. 22, 2570 (1889).

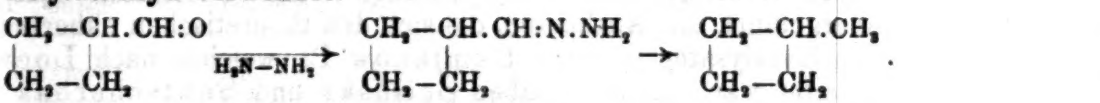
Beobachtungen Gustavsons und Demjanows[1]) überein, nach denen die Reaktionsenergie in dem Maße abnimmt, als die Br-Atome weiter voneinander entfernt sind.

Brom wird durch den Kohlenwasserstoff nicht sofort entfärbt. Reduktion von $KMnO_4$ kann nach Ablauf einer Viertelstunde beobachtet werden, doch ist dieselbe auch nach zwölf Stunden noch nicht beendigt. Mit $C(NO_2)_4$ wird keine Färbung erhalten. Die physikalischen Konstanten sind die folgenden:

$d_4^0 = 0{,}6473$; Gewicht des Kohlenwasserstoffs bei $0^0 = 3{,}2310$ g.
$d_4^{18} = 0{,}6302$; „ „ „ „ $18^0 = 3{,}1457$ g.
„ „ H_2O „ $4^0 = 4{,}9909$ g.
$n_D^{18} = 1{,}36007$. $MR^2 = 25{,}225$; für C_5H_{12} ber. $MR^2 = 25{,}29$.

Die Einwirkung von Zinkstaub auf eine Xylollösung des Dibromids verlief ebenso langsam, obgleich die Lösung fast bis zum Sieden erhitzt wurde (7 Stunden bei 132° bis 137°). Erhalten wurde ganz wenig Kohlenwasserstoff, der innerhalb sehr weiter Grenzen überging (30° bis über 70°). Er erwies sich als ein Gemisch eines gesättigten mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff.

Darstellung des Methylcyklobutans nach Kishner. Diese Methode erwies sich auch hier, wie schon beim Äthylcyklopropan, als sehr brauchbar und ergab bedeutend höhere Ausbeuten. Es wurde aber statt des Ketons der Cyklobutylaldehyd verwendet:



Aus dem Aldehyd wurden nach Kishner unter denselben Bedingungen, wie sie beim Äthylcyklopropan angegeben sind, ca. $1^1/_2$ g Methylcyklobutan erhalten. Kp. 36^0—$36^1/_2{}^0$ (755 mm).

$d_4^0 = 0{,}7118$; Gewicht des Methylcyklobutans bei $0^0 = 0{,}3571$ g.
$d_4^{18} = 0{,}6950$; „ „ „ „ $18^0 = 0{,}3487$ g.
„ „ H_2O „ $4^0 = 0{,}5017$ g.
$n_D^{18} = 1{,}38473$. $MR^2 = 23{,}588$; ber. $MR^2 = 23{,}02$.

Inkrement 0,57. Nach Angaben von S. W. Lebedew[2]) für viergliedrigen Cyklus im Mittel 0,60.

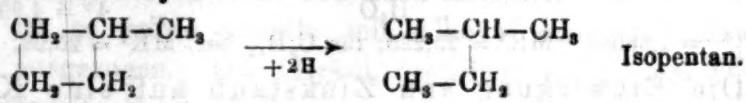
Bestimmung der Dampfdichte.

0,0350 g Substanz. Volum der verdrängten Luft 12,0 ccm bei 18° und 750 mm. Für C_5H_{10} berechnet M = 70,08; gefunden M = 70,63.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 21, 344 (1889).
[2]) Ebenda 45, 1388 (1913).

$KMnO_4$-Lösung und Brom werden durch Methylcyklobutan nicht entfärbt; es reagiert nicht mit HJ und gibt mit $C(NO_2)_4$ keine Gelbfärbung. Sein Geruch gleicht dem des Chloroforms ohne Beimischung von Benzingeruch. Beim Durchleiten mit überschüssigem H_2 durch ein Röhrchen, in dem sich mit Ni gepuderter Asbest befand, das vorher hier reduziert worden war, ging das Methylcyklobutan bei 205° in Isopentan über; dieses siedete bei 30°—33°; $d_4^{18} = 0{,}6319$ und roch benzinartig; der Chloroformgeruch war verschwunden.

Es erfolgt also die H_2-Anlagerung an das Methylcyklobutan, sowie auch bei den Trimethylenverbindungen (Kishner)[1]), an die höchst hydrierten Kohlenstoffatome.



5. Reduktion der Gustavsonschen Kohlenwasserstoffe.

Die ersten hierauf bezüglichen Versuche führte Gustavson selbst aus, indem er auf verschiedene Weise das Jodür derselben der Reduktion unterwarf. Später versuchte Demjanow[2]) die Einwirkung von Zn und Eisessig gleicherweise auf das Jodür, welches aus dem tertiären Alkohol hergestellt war. In beiden Fällen waren die Ausbeuten nur gering. Beide Autoren sahen den hierbei erhaltenen Kohlenwasserstoff für ein Trimethylenderivat an. Zelinsky[3]) hat dann als Erster die katalytische Reduktion des Kohlenwasserstoffes selbst versucht. Hierauf hatte ich[4]) und gleichfalls Demjanow[5]) ihn durch Hydrierung in den cyklischen Kohlenwasserstoff C_5H_{10} übergeführt, mit Ausbeuten, die sich den theoretischen näherten. Als Katalysator benutzte Demjanow Pt, welches nach Loew bereitet war. Endlich haben Zelinsky und Schtscherbak[6]) bei Anwendung von Pd und Ni denselben Kohlenwasserstoff in der Kälte und bei gewöhnlichem Druck erhalten.

Wie die anderen Autoren benutzte ich ursprünglich zur Reduktion das „Gustavsonsche Gemisch", da die Zerlegung desselben in zwei Kohlenwasserstoffe in eine spätere Zeit fiel. Die Reduktion führte ich im Ipatiewschen Apparat aus bei H_2-Druck von 30—40 Atm. in Gegenwart von $PdCl_2$ (Skita und Ritter[7]) unter Kühlung mit Eiswasser.

Im folgenden sind die von mir erhaltenen Daten für das durch Anlagerung von 2H an das Gustavsonsche Kohlen-

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **44**, 174 und 855 (1912).
[2]) Ebenda **43** (1911); **45**, 180 (1913).
[3]) Ebenda **41**, 719 (1909); **44**, 275, 1871, 1880 (1912).
[4]) Ebenda **44**, 469 (1912). [5]) Ebenda **45**, 182 (1913).
[6]) Ebenda **44**, 275, 1881 (1912). [7]) Ber. **43**, 3392 (1910).

wasserstoffgemisch mit denen anderer Autoren zusammengestellt und die Zahlen für Methylcyklobutan und Äthylcyklopropan hinzugefügt. Die Reihenfolge der verschiedenen Angaben in der Tabelle entspricht ihrer Annäherung an die für Methylcyklobutan gefundenen Zahlen.

	Kp.	Volumgewicht	Refraktionskoeffizient	MR^2 gef.
Gustavson	34°—36°			
Demjanow (aus dem Jodür)	34°–35° (753 mm)	$d_0^0 = 0{,}6973$ $d_4^0 = 0{,}6971$ $d_4^{17} = 0{,}6805$	$n_D^{17} = 1{,}3814$	23,91
Zelinsky (Pd)	34°—35° (korr.)	$d_4^0 = 0{,}6975$ $d_4^{20} = 0{,}6784$	$n_D^{20} = 1{,}3780$	23,79
(Ni)	34,5°–35,5°	$d_4^0 = 0{,}6969$	$n_D^{20} = 1{,}3780$	
Philipow ($PdCl_2$)	36°—36,5° (760 mm)	$d_4^0 = 0{,}7122$ $d_4^{18} = 0{,}6956$	$n_D^{18} = 1{,}3849$	23,60
Demjanow (Pt)	35°—36° (753 mm)	$d_4^0 = 0{,}7135$ $d_4^{15} = 0{,}6976$ $d_4^{18} = 0{,}6950$ $d_4^{20} = 0{,}6931$	$n_D^{15} = 1{,}386$ $n_D^{18} = 1{,}3846$ $n_D^{20} = 1{,}3836$	23,58
Methylcyklobutan	36°—36,5° (755 mm)	$d_4^0 = 0{,}7117$ $d_4^{18} = 0{,}6950$	$n_D^{18} = 1{,}3847$	23,59
Äthylcyklopropan	36,5°—37° (755 mm)	$d_4^0 = 0{,}7055$ $d_4^{18\frac{1}{4}} = 0{,}6866$	$n_D^{18\frac{1}{4}} = 1{,}3797$	23,61

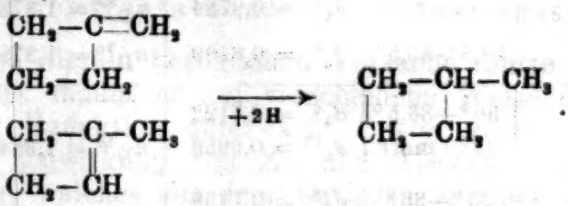
Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß der fragliche Kohenwasserstoff nicht Äthylcyklopropan sein kann; seine Konstanten fallen dagegen in auffälliger Weise mit denen des Methylcyklobutans zusammen. Die niedrigen Zahlenwerte, die Zelinsky erhalten hatte, erklären sich durch Beimengung erheblicher Mengen Isopentan, als weiteren Reduktionsproduktes.

Den ersten Anstoß zur Annahme eines Tetramethylenringes im Gustavsonschen Kohlenwasserstoff gab mir der folgende Versuch. Das Reduktionsprodukt leitete ich bei 326° über Al_2O_3. Wäre im Molekül ein Trimethylenring vorhanden, so sollte man nach den Versuchen von Ipatiew und Huhn[1]), nach denen beim Trimethylen und beim 1,1-Dimethyltrimethylen

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 603 (1903).

leicht Ringspaltung eintritt, wobei Propylen, bzw. Trimethyläthylen entsteht, erwarten, daß auch in diesem Fall das gleiche eintreten würde unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes. Dagegen blieb der Kohlenwasserstoff gesättigt, trotzdem die Durchleitung eine überaus langsame war (10 g in 3 Stunden) und behielt auch alle seine Eigenschaften, wie Kp., Volumgewicht und Refraktionskoeffizient bei. Es ist klar, daß ein Trimethylenring solchen Isomerisationsbedingungen nicht standgehalten hätte.

Da der Gustavsonsche Kohlenwasserstoff ein Gemisch von Methylencyklobutan und Methylcyklobuten vorstellt, das Hydrierungsprodukt dieses Gemisches aber ein einheitlicher Kohlenwasserstoff, nämlich Methylcyklobutan ist, wie solches aus dem Obigen ersichtlich, so ergeben augenscheinlich beide Komponenten des Gemisches bei der Hydrierung ein und dasselbe Produkt, nämlich



Hierdurch wird es auch erklärlich, wie ein in weiten Grenzen (7°) siedendes Gemisch ein in sehr engen Grenzen siedendes Reduktionsprodukt ergeben konnte.

So geben denn alle in dieser Abhandlung enthaltenen Beobachtungen eine eindeutige Lösung der Frage in dem Sinne, daß die Gustavsonschen Kohlenwasserstoffe zwei Isomere, nämlich Methylencyklobutan und Methylcyklobuten vorstellen.

Diese Untersuchung ist im Laboratorium des Herrn Prof. W. Ipatiew ausgeführt worden. Die endgültige Lösung der behandelten Frage habe ich schon am 12. September 1913 (a. St.) der Russischen physiko-chemischen Gesellschaft vorgelegt, und ein Bericht darüber ist in den Sitzungsprotokollen dieser Gesellschaft abgedruckt.[1]) Trotzdem ist in den „Berichten" eine Arbeit (vom 1. Mai 1914) von A. Faworsky und W. Batalin[2]) erschienen, in welcher dieselbe Frage bloß auf Grund der Oxydationsergebnisse entschieden wird; hierbei erwähnen die genannten Autoren nicht, daß die Frage schon vor ihnen von mir gelöst worden ist.

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 45, 1464 (1913). Ebenda 44, 464 (1912); 45, 364, 1868 (1913); 46, 174 (1914).

[2]) Ber. 47, 1648 (1914). „Über das Vinyltrimethylen und Äthylidentrimethylen von Gustavson."